

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDUARDO GUILHERME CIVIDINI NEIVA

*Nanopartículas de níquel com diferentes estruturas cristalinas:  
preparação, caracterização e aplicação em sensores  
eletroquímicos*

Curitiba

2012

EDUARDO GUILHERME CIVIDINI NEIVA

***Nanopartículas de níquel com diferentes estruturas cristalinas:  
preparação, caracterização e aplicação em sensores  
eletroquímicos***

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de  
Pós-Graduação em Química, Departamento de  
Química, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José G. Zarbin

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr.

Curitiba

2012

TERMO DE APROVAÇÃO

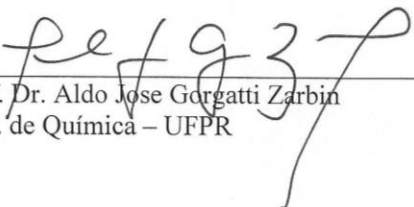
**NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL COM DIFERENTES ESTRUTURAS CRISTALINAS:  
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS**

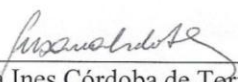
por

**EDUARDO GUILHERME CIVIDINI NEIVA**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:

  
Prof. Dr. Aldo Jose Gorgatti Zarbin  
Dep. de Química – UFPR

  
Profª Drª Susana Ines Córdoba de Torresi  
Instituto de Química – USP

  
Prof. Dr. Herbert Winnischofer  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 14 de fevereiro de 2012.

*À Deus, à Lige,*

*aos meus pais*

*e irmãos*

*dedico.*

# Agradecimentos

---

Agradeço a **Deus** pela oportunidade de viver.

Agradeço ao meu orientador **Aldo José Gorgatti Zarbin** pela oportunidade de desenvolver o meu projeto de mestrado em seu grupo de pesquisa sob sua orientação. Agradeço também por todo conhecimento transmitido, por sua paciência, compreensão, orientação e incentivo, pelos momentos descontraídos e alegres, e acima de tudo por acreditar no meu potencial.

Aos professores **Luiz Humberto Marcolino Júnior** e **Márcio Fernando Bergamini** pela amizade e por sempre estarem dispostos a me ajudar.

Aos professores **Herbert Winnischofer** e **Marcio Eduardo Vidotti Miyata** por participarem da banca do exame de qualificação.

Aos professores **Susana Inés Córdoba de Torresi** e **Herbert Winnischofer** por participarem da banca de defesa.

À amizade construída com os ilustres membros do LABQAM, LABSENSE e SemioQuímicos, **Edson** (salsicha), **Elias** (crazy elaias), **Rodrigo** (Charles), **Sérgio** (foz), **Adir** (ildo), **Hiany** (i), **Samanta** (samara), **Carolina** (carol), **Vitor** (edson), **Marcela** (ma), **Viviane** (vivi), **Elisa** (erisa), **Eryza** (elisa), **Jessica** (jé), **Marcela** (borboleta), **Mônica** (mo), **Fernanda** (fer), **Cesár** (césinha), **Vanessa** (vã), **Rogério**, Prof. **Marco**, Prof. **Patrício** (profe), **Sandra** (sandrinha), **Marcos Viníssios** (professor), **Caio**, **Marcos Durigan** (campeão), **Teresinha**, **Loraine**, **Michele**,

Prof. **Noemi, Paulo** (fartura), **Fábio** (charlinho), **Sérgio** (sergião), **Felipe, Talita, Amábile, Ava, Franciele** (fran), **Lismere** (lis), **Diogo** (digolao), **Rafael** (janjão), e a todos os amigos do Departamento de Química. A todos pertence uma parcela deste trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, em especial à **Marcela Mohallem Oliveira** pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À CAPES pela bolsa de estudos.

À Gisele Couto por toda ajuda no início deste trabalho.

Agradeço imensamente a minha família, pois sem ela não seria o que sou. Em especial a minha mãe **Marina**, aos meus pais **José Carlos** e **Osmar**, aos meus irmãos **Giovana, Stanley, Samara** e **Mateus**.

À minha namorada **Lize** (coração) por tornar leve, calma e sublime a minha vida.

*“ ... Deus não coloca pessoas em nossas vidas que não tenham a função de nos ensinar a ser melhores. Por isso agradeço a todos por estarem presentes na minha. Talvez não tive a capacidade de aprender tudo o que deveria, mas rezo para nunca esquecer o pouco que aprendi com cada um de vocês. Obrigado a todos. ”*

# Sumário

---

Lista de Abreviaturas e Siglas.....	i
Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas .....	xiii
Resumo.....	xiv
Abstract .....	xvi
1. Introdução .....	1
1.1. Nanociência e Nanomateriais.....	1
1.2. Efeito Quântico de Tamanho.....	2
1.3. Superparamagnetismo .....	4
1.4. Importância do Controle de Forma de Partícula .....	6
1.5. Métodos de Preparação .....	10
1.5.1. Métodos Físicos ( <i>top-down</i> ).....	10
1.5.2. Métodos Químicos ( <i>bottom-up</i> ) .....	11

1.6.	Nanopartículas de Níquel .....	13
1.6.1.	Nanopartículas de Níquel com Estrutura Hexagonal .....	17
1.7.	Sensores Eletroquímicos .....	20
2.	Objetivos .....	28
2.1.	Objetivos Gerais .....	28
2.2.	Objetivos Específicos .....	28
3.	Experimental .....	30
3.1.	Síntese de Nanopartículas de Ni com Estrutura Cúbica de Face Centrada ( $Ni_{cfc}$ ) .....	31
3.2.	Síntese de Nanopartículas de Ni com Estrutura Hexagonal ( $Ni_{hex}$ ) .....	32
3.3.	Estudo do Comportamento Eletroquímico de Nanopartículas de $Ni_{cfc}$ e Posterior Aplicação como Sensor Amperométrico para Glicerol .....	33
3.4.	Preparação de Filmes Finos de Nanopartículas de $Ni_{cfc}$ e $Ni_{hex}$ .....	36
3.5.	Estudo do Comportamento Eletroquímico dos Filmes Finos e Posterior Aplicação como Sensores Amperométricos para Glicerol .....	37
3.6.	Técnicas de Caracterização .....	38
4.	Resultados e Discussão .....	40
4.1.	Caracterização das Nanopartículas de $Ni_{cfc}$ Sintetizadas pelo Método Poliol .....	40
4.1.1.	Efeito do Precursor Metálico e da Quantidade de Agente Redutor .....	40
4.1.2.	Influência do Passivante .....	49
4.2.	Caracterização das Nanopartículas de $Ni_{hex}$ .....	50
4.2.1.	Influência da Temperatura .....	50



4.2.2. Influência do Passivante.....	57
4.2.3. Influência do Tamanho das Partículas Precursoras.....	64
4.2.4. Influência do Tempo de Tratamento Térmico para as Temperaturas de 300 e 350 °C...	65
4.2.5. Estabilidade da Fase Metaestável nas Condições Ambientes .....	68
4.2.6. Influência do Tempo de Tratamento Térmico para a Temperatura de 700 °C.....	69
4.3. Estudo do Comportamento Eletroquímico em Meio Alcalino de Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC) Modificado com Nanopartículas de Ni <sub>cfc</sub> .....	73
4.3.1. Efeito da Presença do Passivante .....	73
4.3.2. Influência da Concentração de NaOH .....	75
4.3.3. Composição da Pasta .....	76
4.3.4. Intervalo de Potencial.....	78
4.3.5. Estabilidade Eletroquímica do EPC .....	79
4.3.6. Influência do Eletrólito Suporte .....	81
4.3.7. Comportamento Eletrocatalítico de EPC's Modificados com Nanopartículas de Ni <sub>cfc</sub> e com Ni <sub>cfc</sub> Bulk para Oxidação de Glicerol .....	84
4.3.8. Aplicação do EPC Modificado com as Nanopartículas de Ni <sub>cfc</sub> na Detecção de Glicerol.....	86
4.4. Preparação de Filmes Finos de Nanopartículas de Níquel e Estudo de suas Propriedades Eletroquímicas.....	88
4.4.1. Influência da Velocidade de Varredura .....	94
4.4.2. Comportamento Eletrocatalítico Frente à Oxidação de Glicerol .....	96
4.4.3. Aplicações dos Filmes como Sensores Amperométricos para a Detecção de Glicerol	97

5.	Conclusões .....	100
6.	Perspectivas e Trabalhos Futuros.....	102
7.	Referências.....	103

# Lista de Abreviaturas e Siglas

---

$\alpha$ : fase alfa

$a$ : parâmetro de retículo da estrutura cfc

$\beta$ : fase beta

$\beta_{mc}$ : fase beta ‘mal cristalizada’

$\lambda$ : comprimento de onda

$\delta$ : deformação angular

$v$ : estiramento

$\epsilon$ : força de ligação

$\rho_a$ : densidade dos átomos de superfície

$\gamma_{(hkl)}$ : energia da face (hkl)

$\gamma$ : fase gama

(hkl): índices de Mueller

$\mu m$ : micrometro

$\mu mol$ : micromol

°C: graus Celsius

%: porcentagem

2θ: ângulo de Bragg

Å: Angstrom

Ag: prata

Cd: cádmio

ccc: cúbico de corpo centrado

cfc: cúbico de face centrada

cm: centímetros

Co: cobalto

col.: Colaboradores

C<sub>min</sub>: concentração mínima para a formação dos núcleos

C<sub>s</sub>: concentração de saturação dos átomos em solução

D: diâmetro de partícula

d<sub>hkl</sub>: distância interplanar do conjunto de planos (hkl)

DRX: difratometria de raios X

E: potencial

E<sub>g</sub>: energia do *band gap*

EPC: eletrodo de pasta de carbono

eV: elétron volt

E<sub>1/2</sub>: potencial de meia onda para voltametria

Fe: ferro

g: grama

hex: hexagonal

HOMO: orbital molecular ocupado de maior energia

ITO: eletrodo de óxido de estanho dopado com índio

IV-TF: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

k: constante de forma

K: Kelvin

$K_\alpha$ : comprimento de onda dos raios X

kV: quilovolt

LO: fônon longitudinal óptico

LUMO: orbital molecular desocupado de menor energia

mA: miliampère

MET: microscopia eletrônica de transmissão

MET-AR: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

mg: miligramas

min: minutos

mL: mililitro

mm: milímetro

mmol: milimol

mV: miliVolt

$n$ : número de mol

$N_i$ : número de ligações interrompidas

$N_{\text{cfc}}$ : níquel com estrutura cúbica de face centrada

$N_{\text{hex}}$ : níquel com estrutura hexagonal

nm: nanômetro

$N_s$ : número de átomos na superfície da partícula

$N_t$ : número de átomos na partícula

Oe: Oersted

PVP: polivinilpirrolidona

s: segundo

T: temperatura

TO: fônon transversal óptico

TOP: trioctilfosfina

TOPO: óxido de trioctilfosfina

UV: ultravioleta

vs.: versus

XPS: espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

Zn: zinco

$w_{\text{hkl}}$ : largura a meia altura do pico referente ao conjunto de planos (hkl)

# Lista de Figuras

---

- Figura 1. Relação entre a temperatura de fusão e o tamanho médio de nanopartículas de estanho. A temperatura de fusão do estanho *bulk* é 232 °C (adaptado da referência [3])..... 2
- Figura 2. (A) Níveis eletrônicos de energia para moléculas, nanocristais e sólidos estendidos (*bulk*) de semicondutores. (B) Espectro de absorção no UV-vis de nanocristais de CdSe com diferentes diâmetros de partícula,  $D_{CdSe}$  (adaptado da referência [4])..... 3
- Figura 3. Configuração dos domínios magnéticos em sólidos estendidos (à esquerda) e em nanopartículas (à direita). Abaixo, ilustração de parede de domínio (adaptado da referência [6]).5
- Figura 4. Curvas de magnetização para materiais ferromagnéticos e superparamagnéticos (adaptado da referência [5])..... 5
- Figura 5. Formas de partícula obtidas a partir de núcleos contendo ou não defeitos do tipo *twin* e de empilhamento. As faces em laranja, verde e violeta representam as faces (111), (100) e (110), respectivamente. As linhas em vermelho representam os defeitos *twin* (adaptado da referência [10]).  
..... 8
- Figura 6. Espectros calculados de excitação (preto), absorção (vermelho) e espalhamento (azul) de radiação UV-visível para diversas formas de partículas de prata (adaptado da referência [11]). 9

Figura 7. Relação entre a concentração de átomos reduzidos e o tempo de reação durante os processos de nucleação e crescimento. $C_s$ indica a concentração de saturação e $C_{min}$ a concentração mínima para a formação dos núcleos (adaptado da referência [16]).....	12
Figura 8. (A) Estabilização de superfície por cargas e (B) por efeito estéreo. ....	12
Figura 9. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de níquel obtidas pelo método poliol. <sup>[50-51]</sup> .....	17
Figura 10. (A) Medidas de magnetização de nanopartículas de $Ni_{hex}$ e (B) $Ni_{cfc}$ com diferentes tamanhos de partícula (adaptada da referência [61]). ....	19
Figura 11. Proporção de átomos de superfície para partículas esféricas contendo $N_t$ átomos com $N_s$ átomos de superfície (adaptada da referência [72]). ....	21
<b>Figura 12.</b> Diagrama de Bode relacionando as diferentes estruturas de hidróxido e oxi-hidróxido de níquel (adaptada da referência [92]). ....	22
Figura 13. Esquema de micro-distorções produzidas na fase $\beta$ . <sup>[96]</sup> .....	23
Figura 14. (A) Ciclovoltamogramas e (B) curvas de variação de massa das fases $\alpha$ e $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> . As medidas foram feitas em KOH 1 mol L <sup>-1</sup> a 10 mV s <sup>-1</sup> (adaptada da referência [98])......	25
<b>Figura 15.</b> Esquema da metodologia usada para a obtenção dos filmes. ....	37
<b>Figura 16.</b> (A) Difratoformas de raios X das amostras preparadas a partir de NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O e (B) Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O com proporções molares Ni:NaBH <sub>4</sub> iguais a 1:4 (a), 1:8 (b) e 1:12 (c).41	
<b>Figura 17.</b> (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:4-PVP1:6. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.....	43



<b>Figura 18.</b> (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:8-PVP1:6. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.....	44
<b>Figura 19.</b> (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:12-PVP1:6. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.....	45
<b>Figura 20.</b> Espectros de IV-TF das amostras de nanopartículas com proporções molares Ni:NaBH <sub>4</sub> iguais a 1:4 (a), 1:8 (b), 1:12 (c) e apenas PVP (d).....	46
<b>Figura 21.</b> Curvas termogravimétricas das amostra de nanopartículas de níquel com proporções molares Ni:NaBH <sub>4</sub> iguais a 1:4 (a), 1:8 (b) e 1:12 (c). ....	48
<b>Figura 22.</b> Fotos das dispersões coloidais, (A) assim que preparadas e (B) após 4 meses, das amostras preparadas com proporções molares Ni:NaBH <sub>4</sub> iguais a 1:4, 1:8 e 1:12.....	49
<b>Figura 23.</b> Difratomogramas de raios X das amostras de nanopartículas com proporção molar níquel:redutor igual a 1:4 e com diversas proporções mássicas Ni:PVP: sem PVP (a), 1:1 (b), 1:2 (c) e 1:6 (d). ....	50
<b>Figura 24.</b> Difratomogramas de raios X da amostra utilizada para o tratamento térmico (a) e das amostras após este tratamento nas temperaturas de 200 (b) e 250 °C (c). ....	51
<b>Figura 25.</b> Difratomogramas de raios X das amostras após tratamento térmico nas temperaturas de 300 (a), 350 (b), 400 (c), 450 (d), 500 (e), 600 (f) e 700 °C (g).....	52
<b>Figura 26.</b> Espectros de IV-TF das amostras sem tratamento térmico (a) e com tratamento térmico nas temperaturas de 200 (b), 250 (c), 300 (d), 350 (e), 400 (f), 450 (g) e 500 °C (h).....	54
<b>Figura 27.</b> Análise termogravimétrica em N <sub>2</sub> da amostra NiAc-1:4-PVP1:6 sem tratamento térmico (a) e do PVP puro (b). ....	54

<b>Figura 28.</b> Espectros Raman das amostras de nanopartículas de níquel tratadas termicamente nas temperaturas de 400 (a), 500 (b), 600 (c) e 700 °C (d). .....	56
<b>Figura 29.</b> Difrátogramas de raios X das amostras de nanopartículas antes do tratamento térmico com proporções mássicas níquel:PVP iguais a: sem PVP (a), 1:1(b), 1:2 (c), 1:4 (d), 1:6 (e) e 1:8 (f). .....	58
<b>Figura 30.</b> (A) Difrátogramas de raios X das amostras de nanopartículas após o tratamento térmico a 350 °C com proporções mássicas níquel:PVP iguais a: sem PVP (a), 1:1(b), 1:2 (c), 1:4 (d), 1:6 (e) e 1:8 (f). (B) Relação entre a porcentagem de Ni <sub>hex</sub> e a razão Ni:PVP.....	58
<b>Figura 31.</b> (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:4-PVP1:1 antes do tratamento térmico. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região. 60	
<b>Figura 32.</b> (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:4-PVP1:8 antes do tratamento térmico. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região. 61	
<b>Figura 33.</b> (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:4-PVP1:1 após o tratamento térmico a 350 °C. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.....	62
<b>Figura 34.</b> (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:4-PVP1:8 após o tratamento térmico a 350 °C. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.....	63
<b>Figura 35.</b> Difrátogramas de raios X das amostras de nanopartículas preparadas com proporções molares níquel:redutor iguais a 1:2 (a), 1:4 (b) e 1:8 (c). .....	64

<b>Figura 36.</b> Difrátogramas de raios X das amostras de nanopartículas de níquel após o tratamento térmico com proporções molares níquel:redutor iguais a 1:2 (a), 1:4 (b) e 1:8 (c). .....	65
<b>Figura 37.</b> Difrátogramas das amostras de nanopartículas de níquel tratadas termicamente a 300 °C por 1 (a), 60 (b) e 180 minutos (c). .....	66
<b>Figura 38.</b> Difrátogramas das amostras de nanopartículas de níquel tratadas termicamente a 350 °C por 1 (a), 60 (b) e 180 minutos (c). .....	66
<b>Figura 39.</b> Espectros de IV-TF das amostras de nanopartículas tratadas termicamente na temperatura de 300 °C por 1 (a), 60 (b) e 180 minutos (c). .....	67
<b>Figura 40.</b> Espectros de IV-TF das amostras de nanopartículas tratadas termicamente na temperatura de 350 °C por 1 (a), 60 (b) e 180 minutos (c). .....	67
<b>Figura 41.</b> Difrátogramas de raios X da amostra de nanopartículas de Ni <sub>hex</sub> assim que sintetizada (a) e após 7 meses nas condições ambientes (b). .....	68
<b>Figura 42.</b> Difrátogramas de raios X das amostras de nanopartículas de níquel tratadas termicamente a 700 °C por 1 (a), 70 (b) e 180 minutos (c) em atmosfera de argônio impuro. ....	69
<b>Figura 43.</b> Espectros de IV-TF das amostras de nanopartículas tratadas termicamente a 700 °C por 1 (a), 70 (b) e 180 minutos (c). .....	70
<b>Figura 44.</b> Espectros Raman das amostras de nanopartículas de níquel tratadas termicamente a 700 °C por 1 (a), 70 (b) e 180 minutos (c). .....	71
<b>Figura 45.</b> Espectros Raman da amostra de NiO obtida após tratamento térmico a 700 °C por 180 minutos. Variação da potência do laser em 0,1 (a), 0,25 (b), 2,5 (c) e 5 mW (d).....	72
<b>Figura 46.</b> Ciclovoltamogramas dos EPC's modificados com nanopartículas de níquel passivadas por PVP (a) e sem PVP (b) obtidos em NaOH 0,01 mol L <sup>-1</sup> (+ NaCl 0,99 mol L <sup>-1</sup> ). .....	74

<b>Figura 47.</b> Ciclovoltamogramas dos EPC's modificados analisados nas seguintes concentrações de NaOH: 0,01 (+ NaCl 0,99 mol L <sup>-1</sup> ) (a), 0,1 (+ NaCl 0,9 mol L <sup>-1</sup> ) (b) e 1 mol L <sup>-1</sup> (c). ...	75
<b>Figura 48.</b> (A) Ciclovoltamogramas dos EPC's modificados contendo diferentes porcentagens de nanopartículas/grafite: 10/60 (a), 20/50 (b), 30/40 (c), 40/30 (d) e 50/20 (e). (B) Gráfico de intensidade de corrente de pico anódico por porcentagem de modificador no eletrodo.	77
<b>Figura 49.</b> Ciclovoltamogramas dos EPC's modificados contendo diferentes porcentagens de nujol/grafite: 30/40 (a), 20/50 (b) e 10/60 (c). .....	78
<b>Figura 50.</b> 1º ciclovoltamograma obtido na faixa de potencial de -0,8 a 0,5 V para o EPC modificado (30, 20 e 50 % de nanopartículas, nujol e grafite, respectivamente) em solução de NaOH 1 mol L <sup>-1</sup> . .....	79
<b>Figura 51.</b> 200 ciclovoltamogramas consecutivos obtidos para o EPC modificado.....	80
<b>Figura 52.</b> (A) Intensidade de corrente e (B) E <sub>1/2</sub> de pico anódico por número de ciclos.	80
<b>Figura 53.</b> Ciclovoltamogramas do EPC modificado nos eletrólitos LiOH, NaOH e KOH obtidos a 5 mV s <sup>-1</sup> . .....	82
<b>Figura 54.</b> Gráfico de corrente de pico anódico (-□-) e catódico (-○-) em função da v <sup>1/2</sup> para os eletrólitos suporte LiOH, NaOH e KOH. ....	83
<b>Figura 55.</b> Ciclovoltamogramas obtidos para os EPC's modificados com níquel <i>bulk</i> (a, b) e com nanopartículas de níquel (c, d) na ausência (a, c) e na presença (b, d) de glicerol. ....	85
<b>Figura 56.</b> Ilustração que demonstra como ocorre a eletrocatalise do glicerol. ....	86
<b>Figura 57.</b> (A) Cronoamperograma obtido no potencial de 0,4 V e (B) gráfico de sensibilidade em função do potencial da cronoamperometria para a oxidação do glicerol. ....	87

<b>Figura 58.</b> (A) Cronoamperograma obtido no potencial de 0,45 V com sucessivas adições de glicerol. (B) Curva analítica contruída a partir dos incrementos de corrente para as adições de glicerol. ....	88
<b>Figura 59.</b> Difrátogramas de raios X das amostras de nanopartículas de Ni <sub>cfc</sub> (a) e Ni <sub>hex</sub> (b) utilizadas para a preparação dos filmes.....	89
<b>Figura 60.</b> Foto dos filmes de Ni <sub>hex</sub> (à esquerda) e Ni <sub>cfc</sub> (à direita) depositados sobre ITO.	90
<b>Figura 61.</b> Curvas termogravimétricas em atmosfera de ar sintético das amostras de nanopartículas de Ni <sub>hex</sub> (a) e Ni <sub>cfc</sub> (b) utilizadas para a preparação dos filmes.....	91
<b>Figura 62.</b> 150° ciclovoltagramas dos filmes de nanopartículas de Ni <sub>cfc</sub> (a) e Ni <sub>hex</sub> (b) obtidos em NaOH 1 mol L <sup>-1</sup> a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	92
<b>Figura 63.</b> 150° ciclovoltagramas dos filmes de nanopartículas de Ni <sub>cfc</sub> (a) e Ni <sub>hex</sub> (b) obtidos em NaOH 1 mol L <sup>-1</sup> a 50 mV s <sup>-1</sup> , normalizados pela concentração superficial de Ni(OH) <sub>2</sub> .	93
<b>Figura 64.</b> (A) Gráficos de intensidade de corrente e (B) E <sub>1/2</sub> de pico anódico por número de ciclos dos filmes de Ni <sub>hex</sub> (a) e Ni <sub>cfc</sub> (b). ....	94
<b>Figura 65.</b> Ciclovoltagramas obtidos nas velocidades de 5 a 300 mV s <sup>-1</sup> para os filmes de (A) Ni <sub>hex</sub> e (B) Ni <sub>cfc</sub> . ....	95
<b>Figura 66.</b> Curvas de corrente de pico anódico e catódico vs. v <sup>1/2</sup> . Corrente de pico anódico (—□—) e catódico (—○—).....	95
<b>Figura 67.</b> Ciclovoltagramas dos filmes de nanopartículas de (A) Ni <sub>hex</sub> e (B) Ni <sub>cfc</sub> na ausência (a) e na presença de 1 (b), 2 (c) e 3 mmol L <sup>-1</sup> de glicerol (d). (C) Ciclovoltagrama apenas do ITO na presença de 3 mmol L <sup>-1</sup> de glicerol. ....	96
<b>Figura 68.</b> Cronoamperogramas dos filmes de (A) Ni <sub>hex</sub> e (B) Ni <sub>cfc</sub> obtidos no potencial de 0,46 V com sucessivas adições de glicerol na faixa de concentração de 1 a 500 μmol L <sup>-1</sup> .....	98

**Figura 69.** Curvas analíticas construídas a partir dos cronoamperogramas obtidos para os filmes de nanopartículas de Ni<sub>hex</sub> (a) e Ni<sub>cfc</sub> (b).....98

# Lista de Tabelas

---

<b>Tabela 1.</b> Quantidades de reagentes utilizadas para preparar as diferentes amostras de nanopartículas de Ni <sub>efc</sub> . .....	32
<b>Tabela 2.</b> Valores das distâncias interplanares dos picos (111) e (200) ( $d_{111}$ e $d_{200}$ ) e largura à meia altura dos picos (111) e (200) ( $w_{111}$ e $w_{200}$ ) para as amostras obtidas com diferentes proporções de agente redutor.....	46
<b>Tabela 3.</b> Atribuições tentativas das bandas encontradas nos espectros de IV-TF das amostras de nanopartículas com diferentes proporções níquel:redutor. ....	47
<b>Tabela 4.</b> Porcentagens em massa de níquel, passivante, água e etileno glicol presentes nas amostras de nanopartículas de níquel com diferentes proporções níquel:redutor. ....	48
<b>Tabela 5.</b> Valores das distâncias interplanares dos picos (111) e (200) ( $d_{111}$ e $d_{200}$ ) e largura à meia altura dos picos (111) e (200) ( $w_{111}$ e $w_{200}$ ) para as amostras sem tratamento térmico e após tratamento nas temperaturas de 200 e 250 °C. ....	52
<b>Tabela 6.</b> Valores obtidos de inclinação da reta do gráfico de corrente de pico vs. $v^{1/2}$ para os eletrólitos LiOH, NaOH e KOH. ....	83

# Resumo

---

Este trabalho teve como objetivo a síntese de nanopartículas de níquel pelo método poliol, o tratamento térmico das mesmas, a produção de filmes finos, a caracterização eletroquímica de eletrodos modificados e a aplicação destes como sensores eletroquímicos para glicerol em meio alcalino.

A síntese das nanopartículas de níquel foi feita através do método poliol, utilizando  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor e polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizante das partículas. Avaliou-se a influência do sal precursor de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), a razão molar  $\text{Ni}:\text{NaBH}_4$  para ambos os sais e a razão mássica  $\text{Ni}:\text{PVP}$  para o acetato de níquel. Ambos os sais levaram à obtenção de nanopartículas de níquel com estrutura cristalina cúbica de face centrada ( $\text{Ni}_{\text{fcc}}$ ), que formaram dispersões estáveis em etileno glicol. Maiores proporções de agente redutor levaram a uma diminuição do tamanho médio das partículas, e variações na proporção mássica metal:estabilizante não produziram mudanças na estrutura cristalina nem no tamanho médio das partículas. Entretanto, a ausência do PVP ocasionou a oxidação parcial das partículas.

O tratamento térmico das nanopartículas foi feito em atmosfera inerte. As temperaturas de 300, 350 e 400 °C levaram à produção de níquel com estrutura hexagonal ( $\text{Ni}_{\text{hex}}$ ), sendo que a temperatura de 350 °C foi a que levou a maior proporção desta fase metaestável. Temperaturas superiores geraram compósitos Ni/carbono. A quantidade de PVP nas partículas apresentou



influência direta na proporção entre as fases hexagonal e cúbica de face centrada, sendo que maiores quantidades de estabilizante levaram a maiores proporções da fase metaestável.

Filmes finos de duas amostras de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ , com tamanho médio de partícula em torno de 9 nm, foram obtidos em um sistema bifásico, depositados sobre eletrodos de óxido de estanho dopado com índio (ITO).

Amostras de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  foram usadas para a confecção de eletrodos de pasta de carbono (EPC), gerando  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  em meio alcalino. Tanto estes EPC's como os eletrodos transparentes foram submetidos a caracterizações eletroquímicas e utilizados para a detecção de glicerol, com limites de detecção iguais a 2,0 e 5,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , para os filmes transparentes de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ , e 95  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para o EPC.

# Abstract

---

This work aims the synthesis of face-centered cubic ( $\text{Ni}_{\text{fcc}}$ ) and hexagonal close-packed nickel nanoparticles ( $\text{Ni}_{\text{hcp}}$ ), preparation of thin films, study the electrochemical properties and application of modified electrodes with these samples as electrochemical sensors for glycerol in alkaline medium.

The synthesis of  $\text{Ni}_{\text{fcc}}$  nanoparticles was performed using the polyol method using  $\text{NaBH}_4$  as reducing agent and polyvinylpyrrolidone (PVP) as protecting agent of the nanoparticles. We evaluated the influence of the metal precursor ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), the  $\text{Ni}:\text{NaBH}_4$  molar ratio for both salts and the  $\text{Ni}:\text{PVP}$  mass ratio to nickel acetate. The use of both salts led to  $\text{Ni}_{\text{fcc}}$  nanoparticles, which formed stable dispersions in ethylene glycol. Higher rates of reducing agent led to smaller particle's size and variations in the  $\text{Ni}:\text{PVP}$  mass ratio produced no changes in the crystal structure and in the average particle size. However, the absence of PVP led to the partial oxidation of the nanoparticles.

The synthesis of  $\text{Ni}_{\text{hcp}}$  nanoparticles was done through the heat treatment of the  $\text{Ni}_{\text{fcc}}$  nanoparticles in inert atmosphere. The  $\text{Ni}_{\text{hcp}}$  nanoparticles were obtained using the temperatures of 300, 350 and 400 °C, but the largest proportion of this metastable phase was obtained at 350 °C. Higher temperatures generated Ni/carbon nanocomposites. The amount of PVP in the particles had

a direct influence on the  $\text{Ni}_{\text{hcp}}/\text{Ni}_{\text{fcc}}$  ratio, and higher amounts of stabilizer led to larger proportions of the metastable phase.

Thin films of  $\text{Ni}_{\text{hcp}}$  and  $\text{Ni}_{\text{fcc}}$  (particle size around 9 nm) were obtained through biphasic system and deposited on tin-doped indium oxide electrodes (ITO).

$\text{Ni}_{\text{fcc}}$  samples were used for making carbon paste electrodes (CPE), generating  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  in alkaline medium. The electrochemical properties of these CPE's and the transparent electrodes were studied and these electrodes were used for detection of glycerol. The detection limits were 2.0 and  $5.8 \mu\text{mol L}^{-1}$ , for  $\text{Ni}_{\text{hcp}}$  and  $\text{Ni}_{\text{fcc}}$  thin films, and  $95 \mu\text{mol L}^{-1}$  for the CPE.

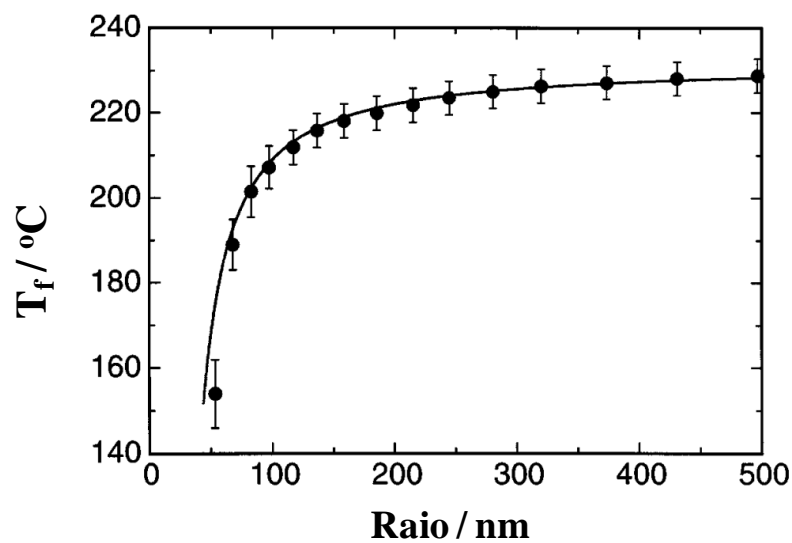
# 1. Introdução

---

## 1.1. Nanociência e Nanomateriais

O estudo de materiais nanoestruturados tem se tornado essencial para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferenciadas e inéditas.<sup>[1]</sup> Nesta vertente, um novo ramo interdisciplinar da ciência conhecido como nanociência vem se destacando nas últimas décadas. A nanociência se dedica à síntese, caracterização, estudo de propriedades e aplicação de materiais constituídos de partículas que possuam uma, duas ou três dimensões na escala nanométrica.<sup>[2]</sup> Este elevado interesse nesta classe de materiais deve-se às novas propriedades que os mesmos possuem apenas nesta escala de tamanho. Estas propriedades surgem quando um determinado material atinge um tamanho conhecido como tamanho crítico. Entretanto, este tamanho não é fixo, variando de material para material (quando se analisa a mesma propriedade), e de propriedade para propriedade (em um mesmo material). Abaixo deste tamanho crítico, uma nova mudança no tamanho das partículas constituintes pode levar a uma nova alteração das propriedades do material. Outra característica fundamental que afeta as propriedades de um nanomaterial é a forma das partículas. Assim sendo, não apenas a composição influencia as propriedades de um nanomaterial, mas também o tamanho médio e a forma das partículas que o compõem. Um exemplo deste fenômeno é demonstrado na Figura 1, onde se observa a correlação entre a temperatura de fusão e o tamanho

médio de nanopartículas de estanho.<sup>[3]</sup> Neste trabalho os autores observaram que a diminuição do tamanho médio das partículas levou a uma alteração na temperatura de fusão. Isto ocorreu porque átomos de superfície possuem uma maior vibração térmica e, conseqüentemente, necessitam de menor energia para que ocorra o processo de fusão. Logo, quanto menor o tamanho da partícula, maior a porcentagem de átomos de superfície e maior a contribuição destes para as propriedades do material.

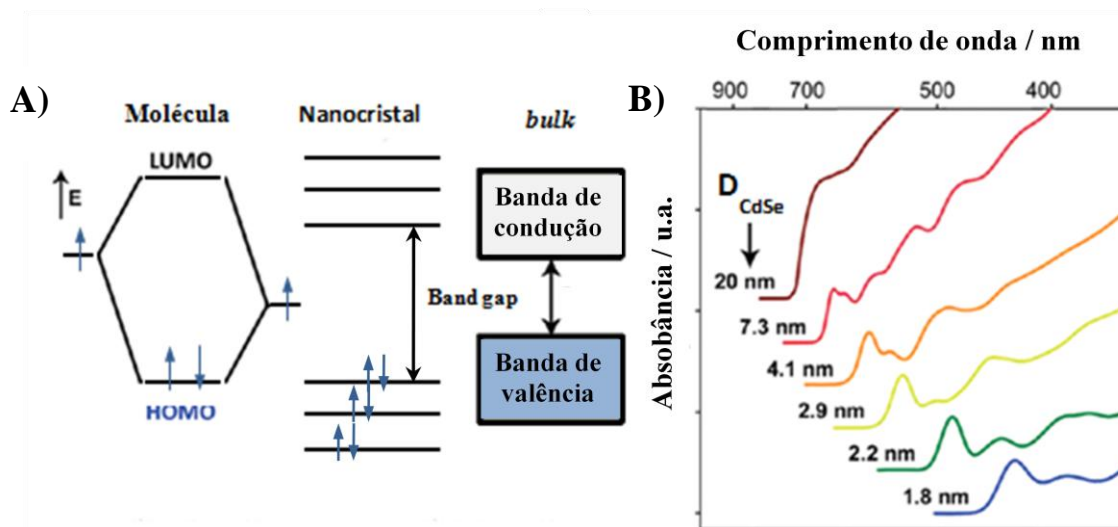


**Figura 1.** Relação entre a temperatura de fusão e o tamanho médio de nanopartículas de estanho. A temperatura de fusão do estanho *bulk* é 232 °C (adaptado da referência [3]).

## 1.2. Efeito Quântico de Tamanho

Um dos principais efeitos que este tamanho reduzido gera no material é conhecido como efeito quântico de tamanho, onde os elétrons passam a ocupar níveis discretos de energia, diferentemente de materiais macroscópicos, os quais são constituídos por bandas, dentro das quais os elétrons podem se mover livremente. Este fenômeno surge devido ao número reduzido de

espécies que compõem uma nanopartícula, levando a um menor número de orbitais moleculares e, conseqüentemente, tornando significativas as barreiras energéticas existentes entre estes orbitais. Esta diferença na estrutura eletrônica de nanomateriais e de sólidos estendidos pode ser visualizada na Figura 2A, onde está presente um esquema dos níveis de energia para uma molécula discreta e semicondutores constituído de nanocristais e sólido *bulk*.



**Figura 2.** (A) Níveis eletrônicos de energia para moléculas, nanocristais e sólidos estendidos (*bulk*) de semicondutores. (B) Espectro de absorção no UV-vis de nanocristais de CdSe com diferentes diâmetros de partícula,  $D_{\text{CdSe}}$  (adaptado da referência [4]).

Este efeito quântico de tamanho afeta propriedades como as eletrônicas e ópticas do nanomaterial. Um parâmetro que exemplifica este fenômeno é o *band gap* de semicondutores, o qual consiste da menor energia capaz de excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução. Esta influência no valor do *band gap* é demonstrada na Figura 2B, onde estão presentes espectros de absorção de nanocristais de CdSe.<sup>[4]</sup> Observa-se nestes espectros que a diminuição do tamanho dos nanocristais de CdSe levou a um aumento na energia do *band gap*. Esse fenômeno ocorre porque quanto menor o tamanho da partícula, menor o número de orbitais moleculares que

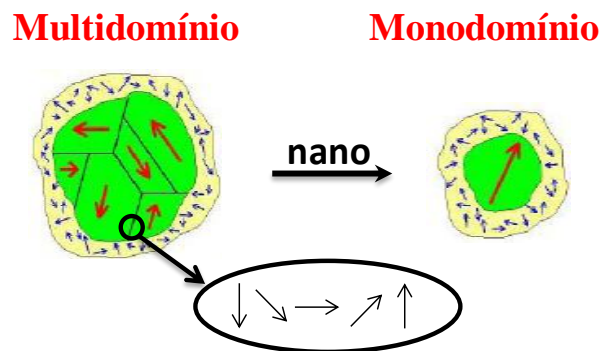
constituem as bandas de valência e condução do material, aumentando o espaço energético entre elas.

### **1.3. Superparamagnetismo**

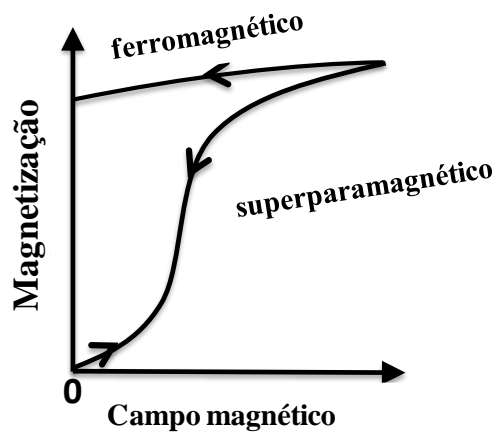
Além do efeito quântico de tamanho, a escala nanométrica confere ao material outras características que influenciam drasticamente suas propriedades. Outro exemplo é verificado nas propriedades magnéticas do nanomaterial. Materiais ferromagnéticos são constituídos de regiões onde os dipolos magnéticos dos átomos se mantêm alinhados entre si devido a um forte acoplamento, mesmo na ausência de um campo magnético externo.<sup>[5]</sup> Estas regiões são conhecidas como domínios magnéticos. Estes domínios, entretanto, tendem a apresentar orientações distintas a fim de minimizar a energia magnética entre eles. Como consequência destas diversas orientações, a magnetização resultante do material é nula ou próxima de zero. Estes domínios magnéticos são limitados por fronteiras conhecidas como paredes de domínios, as quais consistem de uma camada onde a magnetização muda gradualmente. Em um nanomaterial, entretanto, não há diversos domínios magnéticos em uma mesma partícula, mas apenas um domínio devido ao seu tamanho reduzido (Figura 3). Esta nova configuração causa mudanças no comportamento magnético do material, fazendo com que este passe a exibir um comportamento conhecido como superparamagnético.

Na Figura 4 encontram-se curvas de magnetização que ilustram o comportamento magnético de materiais superparamagnéticos e ferromagnéticos. A principal diferença entre estes materiais é que, após ambos serem magnetizados e após a retirada do campo magnético externo, o material ferromagnético mantém uma magnetização remanescente, o que não é observado no material superparamagnético. A presença desta magnetização após a retirada do campo externo é

denominada coercividade. Esta diferença de comportamento ocorre porque após magnetizados, as paredes de domínio em materiais ferromagnéticos impedem a desorientação destas regiões, mantendo parte de sua magnetização. Como materiais superparamagnéticos não possuem estas barreiras, a própria energia fornecida pela temperatura ambiente é capaz de desorientar os domínios magnéticos de nanopartículas.



**Figura 3.** Configuração dos domínios magnéticos em sólidos estendidos (à esquerda) e em nanopartículas (à direita). Abaixo, ilustração de parede de domínio (adaptado da referência [6]).



**Figura 4.** Curvas de magnetização para materiais ferromagnéticos e superparamagnéticos (adaptado da referência [5]).



#### 1.4. Importância do Controle de Forma de Partícula

Como dito anteriormente, a forma das partículas que constituem o material também influencia as propriedades do mesmo. Uma das propriedades que sofre elevada influência com a forma da partícula é a propriedade catalítica. Isso ocorre porque as faces expostas em uma partícula têm forte relação com sua forma, e cada tipo de face pode apresentar seletividade e reatividade diferentes. Estas variações nas características das faces surgem devido aos átomos de diferentes faces não possuírem os mesmos números de coordenação e as mesmas distâncias interatômicas.<sup>[7]</sup> Este fenômeno foi observado, por exemplo, por Somorjai e col.,<sup>[8]</sup> onde os autores verificaram diferenças na seletividade e reatividade para as diferentes faces da platina durante a catálise de hidrocarbonetos. Além da natureza das faces expostas, a forma da partícula também influencia a distribuição de átomos nas bordas e nos vértices. Átomos nestas regiões são mais instáveis e, por isso, mais reativos que átomos em regiões planas.<sup>[9]</sup>

Xia e col.<sup>[10]</sup> propuseram um modelo para a obtenção das principais formas de partículas metálicas com estrutura cúbica de face centrada a partir de diversos trabalhos da literatura (Figura 5).

Em um sistema onde há controle termodinâmico, a forma de partícula mais estável será a majoritária, sendo esta dependente do tipo e da extensão das faces expostas. Utilizando a equação 1 é possível estimar a energia de cada face, onde  $N_i$  é o número de ligações interrompidas,  $\epsilon$  é a força de ligação e  $\rho_a$  é a densidade dos átomos de superfície.

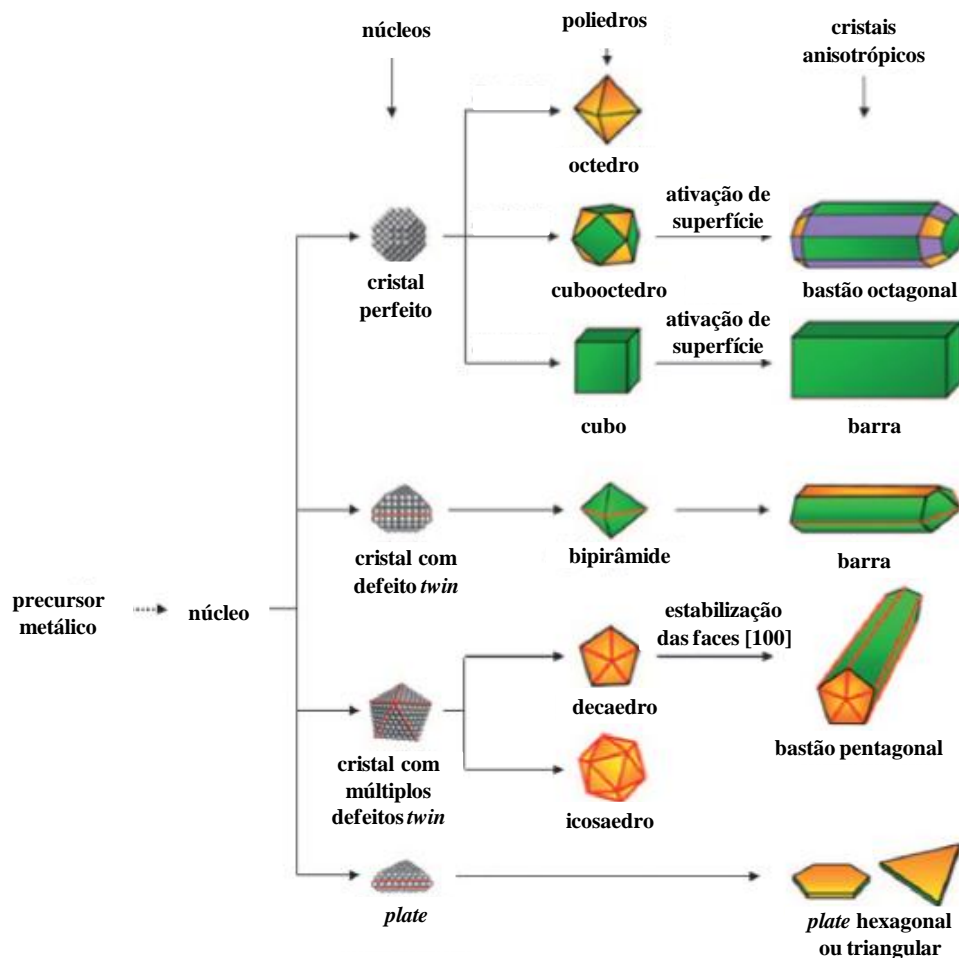
$$\gamma = \frac{1}{2} N_i \epsilon \rho_a \quad (1)$$

De acordo com esta equação, a energia das faces para uma estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de retículo igual a  $a$  pode ser estimada como:  $\gamma_{(100)} = 4(\epsilon/a^2)$ ;  $\gamma_{(110)} = 4,24(\epsilon/a^2)$ ;

$\gamma_{(111)} = 3,36(\epsilon/a^2)$ . Desta forma, verifica-se que a ordem de energia destas faces é  $(110) > (100) > (111)$ . Devido a esta diferença de energia, uma partícula deveria assumir uma forma tetraédrica ou octaédrica para maximizar a contribuição das faces menos energéticas (111). Entretanto, ambas as formas possuem uma elevada área superficial. Isto faz com que a forma mais adequada energeticamente seja um octaédro truncado formado de faces (111) e (100), o qual é conhecido como políedro de Wulff. A forma deste políedro se assemelha a de uma esfera para a diminuição da área superficial da partícula. Apesar desta forma de partícula ser a mais estável, frequentemente são observadas outras formas de partícula, as quais surgem devido principalmente a dois fatores: i) as energias das faces podem ser significativamente alteradas devido a interações anisotrópicas com estabilizantes, impurezas e/ou solventes; ii) defeitos do tipo *twin* podem ser incluídos durante os processos de nucleação e crescimento. Este tipo de defeito consiste de uma monocamada atômica na forma de um plano (111), o qual age como um espelho. O aparecimento destes defeitos produz as formas bipiramidais, quando há apenas um defeito *twin* (*singly twinned*), e icosaédricas e decaédricas, quando há mais de um defeito *twin* em uma partícula (*multiply twinned*). As duas últimas formas são mais estáveis que a primeira, uma vez que elas expõem faces (111) ao invés de faces (100).<sup>[10]</sup> A maior exposição de faces (111) nestas formas de partícula compensa a tensão gerada devido aos defeitos *twin*.

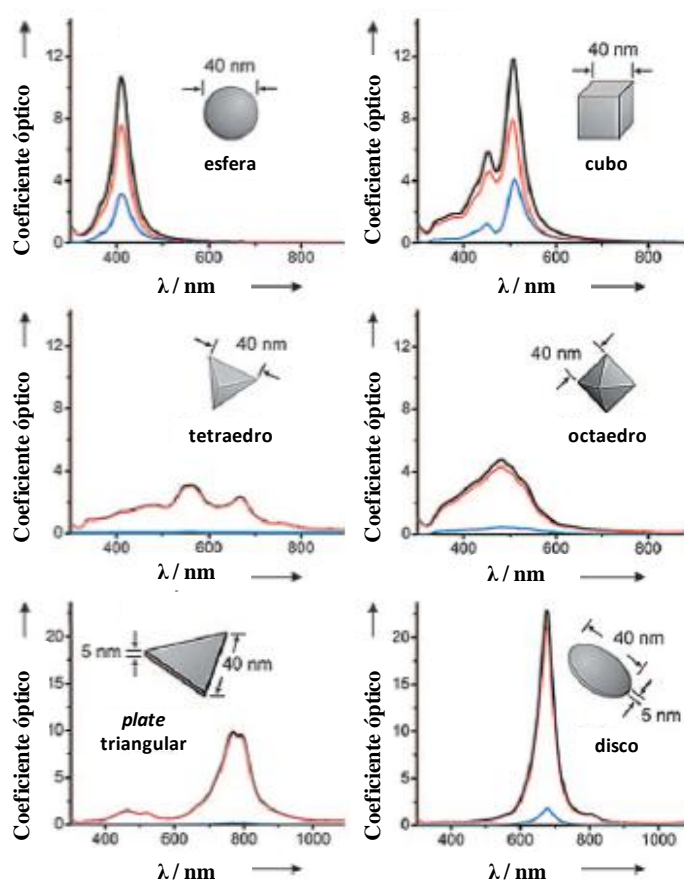
Estas formas de partícula, entretanto, são estáveis apenas em tamanhos reduzidos e surgem onde a cinética de reação é alta. Quando a cinética de reação torna-se lenta, a reação é controlada cineticamente e a forma de partícula originada não é a mesma do que a obtida em uma reação com controle termodinâmico. Neste caso, partículas com forma do tipo *plate* podem ser formadas. Estas partículas além de apresentarem defeitos do tipo *twin*, possuem também falhas no empilhamento dos átomos. Consequentemente, estas partículas são desfavorecidas energeticamente, não sendo produzidas em reações controladas termodinamicamente.

A partir destas diversas formas de partícula também pode haver um crescimento anisotrópico promovido, por exemplo, pela presença de determinados estabilizantes.<sup>[10]</sup> Isto ocorre porque a afinidade de ligação de um estabilizante pode variar, fazendo com que este interaja preferencialmente com um tipo de face que outro e, conseqüentemente, haja um crescimento preferencial na face mais desprotegida.



**Figura 5.** Formas de partícula obtidas a partir de núcleos contendo ou não defeitos do tipo *twin* e de empilhamento. As faces em laranja, verde e violeta representam as faces (111), (100) e (110), respectivamente. As linhas em vermelho representam os defeitos *twin* (adaptado da referência [10]).

Outra propriedade que pode ser alterada com mudança de forma de partícula é a propriedade óptica do material. Wiley e col.<sup>[11]</sup> demonstraram através de cálculos que o espectro de absorção e de espalhamento UV-visível de nanopartículas de prata sofre alteração com mudança da forma de partícula. Na Figura 6 estão presentes os espectros calculados para diversas formas de partículas de prata.



**Figura 6.** Espectros calculados de excitação (preto), absorção (vermelho) e espalhamento (azul) de radiação UV-visível para diversas formas de partículas de prata (adaptado da referência [11]).

As bandas observadas surgem devido à oscilação conjunta dos elétrons de superfície promovida pela incidência de radiação eletromagnética. A este fenômeno se dá o nome de plasmon de superfície, o qual é característico apenas de nanopartículas metálicas com determinados

tamanhos. Esta mudança no perfil do espectro ocorre porque variações na forma e no tamanho da partícula, bem como no ambiente dielétrico, afetam a polarização dos elétrons de superfície. Segundo os autores, os efeitos de borda foram os principais responsáveis pela mudança na polarização dos elétrons de superfície das partículas analisadas.

## **1.5. Métodos de Preparação**

Os métodos de síntese de nanomateriais podem ser divididos em dois grandes blocos: os métodos físicos (*top-down*) e químicos (*bottom-up*). Estes métodos serão discutidos e exemplificados a seguir.

### **1.5.1. Métodos Físicos (*top-down*)**

Os métodos físicos consistem basicamente da “quebra” do material massivo até ser alcançado o tamanho nanométrico. Dentre os métodos físicos, os métodos litográficos vêm se destacando. Estes utilizam feixes de elétrons,<sup>[12]</sup> raios X,<sup>[13]</sup> íons gálio,<sup>[14]</sup> entre outros, para o bombardeamento de um determinado substrato a fim de se obter nanopartículas deste material.

Além da litografia, outros métodos físicos incluem a evaporação seguida da condensação, gerando nanopartículas do material precursor, e a ablação por laser.<sup>[15]</sup> Apesar dos avanços obtidos e do elevado potencial para a síntese de nanomaterias, os métodos físicos geralmente necessitam de equipamentos complexos e caros, além de apresentarem baixa reprodutibilidade e dificuldade de

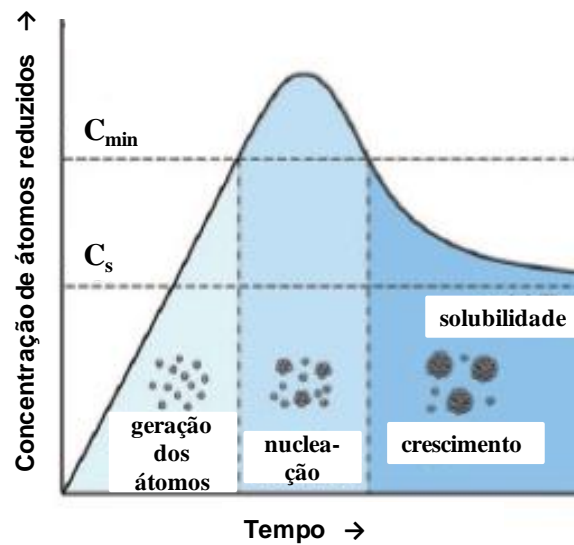
controle da distribuição de tamanhos das partículas. Por este e outros motivos, os métodos químicos têm se apresentado mais vantajosos.

### **1.5.2. Métodos Químicos (*bottom-up*)**

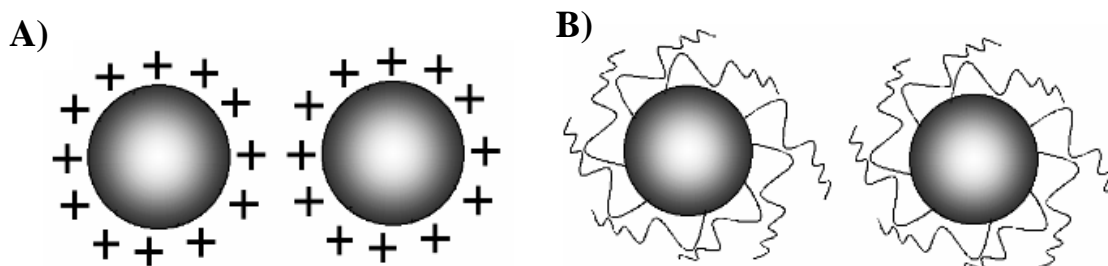
Os métodos químicos, diferentemente dos físicos, se baseiam na síntese química do material. Durante a síntese, dois processos fundamentais ocorrem: a nucleação e o crescimento. De acordo com o mecanismo proposto por LaMer e col.,<sup>[16]</sup> numa primeira etapa um pequeno número de átomos reduzidos formadores do material se unem para gerar os primeiros núcleos. A formação destes núcleos só ocorre após uma condição de supersaturação destes átomos no meio. A partir destes núcleos acontece o segundo processo, onde novos átomos serão aderidos à superfície destes núcleos — crescimento primário (crescimento a partir da solução) —, ou os mesmos podem se coalescer — crescimento secundário (*Ostwald ripening*) —, gerando partículas cada vez maiores. O crescimento primário ocorre até quando a concentração dos átomos formadores da partícula em solução for maior que a concentração de saturação,  $C_s$ . Após esta concentração ser alcançada, o crescimento das partículas se dá apenas pelo coalescimento das mesmas. Estes processos podem ser observados na Figura 7 com relação ao tempo de reação e a concentração dos átomos reduzidos em solução.

A tendência do sistema após a etapa de nucleação seria o crescimento descontrolado dos núcleos, visando diminuir a área superficial e, conseqüentemente, aumentar a estabilidade das partículas ao final da reação. É nesta etapa que os métodos químicos atuam de forma a impedir este crescimento descontrolado. Isto pode ser feito de duas formas: i) através da estabilização por cargas, onde espécies de mesma carga são imobilizadas na superfície das partículas e a repulsão

eletrostática entre as superfícies impede o coalescimento das mesmas, ou ii) através da estabilização por efeito estérico, onde espécies conhecidas como estabilizantes (ou passivantes) irão interagir com a superfície das partículas e o impedimento estérico evitará o coalescimento. Estes dois tipos de estabilização estão demonstrados na Figura 8.



**Figura 7.** Relação entre a concentração de átomos reduzidos e o tempo de reação durante os processos de nucleação e crescimento.  $C_s$  indica a concentração de saturação e  $C_{min}$  a concentração mínima para a formação dos núcleos (adaptado da referência [16]).



**Figura 8.** (A) Estabilização de superfície por cargas e (B) por efeito estérico.

Outro ponto importante durante a síntese de nanomateriais é garantir que os núcleos sejam formados ao mesmo tempo, ou seja, deve haver uma curta etapa de nucleação. Isto faz com que as partículas, crescendo uniformemente, tenham tamanhos semelhantes ao final da reação, levando a uma estreita distribuição de tamanhos.

Dentre as duas formas de estabilização relatadas, a estabilização por efeito estérico tem sido utilizada em um maior número de trabalhos. A principal vantagem deste mecanismo de estabilização consiste da possibilidade de precipitar a amostra, secá-la e dispersá-la novamente, sem que haja coalescimento das partículas. Diversas espécies podem atuar como estabilizantes, tais como surfactantes, macromoléculas, polímeros, substratos, moléculas orgânicas de cadeia curta ou longa contendo determinados grupos funcionais, entre outros.<sup>[17-20]</sup> Entretanto, a escolha do passivante a ser utilizado, bem como a metodologia a ser empregada dependem do nanomaterial visado e das características morfológicas e estruturais que este deverá apresentar.<sup>[21]</sup>

## **1.6. Nanopartículas de Níquel**

Nanopartículas de níquel vêm sendo estudadas extensivamente devido às suas propriedades diferenciadas que potencializam aplicações nas áreas de dispositivos magnéticos,<sup>[22-24]</sup> catalisadores,<sup>[25-27]</sup> baterias,<sup>[28-30]</sup> eletrocromismo,<sup>[31-32]</sup> células a combustível,<sup>[33-35]</sup> entre outras.

De acordo com a literatura, o níquel metálico pode assumir três tipos de estruturas cristalinas: cúbica de face centrada (cfc), hexagonal (hex) e cúbica de corpo centrado (ccc). A estrutura cfc é a mais estável nas condições ambientes, sendo as duas outras consideradas fases metaestáveis. Entretanto, a obtenção de partículas de níquel estáveis contendo estas fases passou a ser possível na escala nanométrica. Nos parágrafos seguintes serão relatados alguns dos métodos de



síntese encontrados na literatura para nanopartículas de níquel com estas três estruturas e como a mudança de estrutura cristalina, forma e tamanho de partícula podem afetar as propriedades do material.

A síntese de nanopartículas de níquel com estrutura cfc ( $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ ) tem sido feita através de diversas rotas sintéticas, tais como o método sol-gel,<sup>[36-37]</sup> redução química,<sup>[18-19, 38]</sup> microemulsão,<sup>[39-41]</sup> decomposição térmica<sup>[42]</sup> e sonoquímica,<sup>[43]</sup> eletrodeposição,<sup>[44-45]</sup> irradiação  $\gamma$ ,<sup>[46]</sup> entre outros.<sup>[47]</sup> O uso de diferentes métodos de síntese tem proporcionado a obtenção de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  com diferentes morfologias e propriedades.

Jia e col.<sup>[36]</sup> sintetizaram através do método sol-gel nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  partindo de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  como precursor metálico e álcool benzílico como solvente e agente redutor. Segundo os autores, não houve a formação de óxido de níquel devido à habilidade redutora do solvente. Foi verificado que o uso de campo magnético externo durante a síntese das nanopartículas influenciou a morfologia das mesmas, sendo que na ausência do campo magnético houve a formação de nanoesferas e na presença, a formação de nanofios, os quais consistiram de nanoesferas conectadas. Foram estudadas as propriedades magnéticas das partículas, onde foi observado um maior valor de coercividade para os nanofios (186,2 Oe), que para as nanopartículas esféricas (19,3 Oe) e para o níquel *bulk* (100 Oe). Esta mudança de comportamento foi atribuída à microestrutura das partículas que influenciou no mecanismo de reversibilidade da magnetização.

Bai e col.<sup>[18]</sup> sintetizaram nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  através de uma rota solvotermal, a qual faz uso de autoclave e permite utilizar elevadas temperaturas de síntese. Neste trabalho, etanol foi utilizado como solvente, hidrazina como redutor e  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursor do metal. Variações na temperatura de síntese (60 a 180 °C) levaram a um crescimento anisotrópico das partículas, fazendo com que a forma destas variassem de esferas a estrelas. O crescimento preferencial observado para baixas temperaturas foi consequência do efeito de coordenação de moléculas de

hidrazina em faces distintas. Em temperaturas mais elevadas, o etanol passa a atuar também no processo de redução, suprimindo o efeito de coordenação das moléculas de hidrazina.

Nanobastões de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  foram obtidos por Ni e col.<sup>[39]</sup> através de uma microemulsão, onde oleato de potássio foi utilizado como surfactante, hidrazina como redutor e cloreto de níquel como precursor metálico. Os autores verificaram que o aumento do tempo de reação permitiu a produção de nanobastões, e que um aumento no comprimento das micelas levou a bastões com maiores tamanhos. Foram analisadas as propriedades magnéticas destas amostras, onde detectou-se que os valores de coercividade foram superiores para os nanobastões (332 Oe) com realação ao níquel *bulk* e as nanoesferas com tamanho igual a 10 nm (173 Oe). Novamente, a variação dos valores de coercividade foram atribuídos a morfologia das partículas.

Um método muito interessante para a síntese de nanopartículas metálicas é o chamado metodo poliol. Este processo foi primeiramente descrito por Fievet e col.<sup>[48]</sup> e consiste basicamente na redução do íon metálico em meio de um poliálcool, geralmente etileno glicol, seguido das etapas de nucleação e crescimento. Uma das principais vantagens deste método reside no fato de que o próprio solvente pode atuar como agente redutor e estabilizante das partículas. Além desta, outras vantagens podem ser citadas:<sup>[49]</sup>

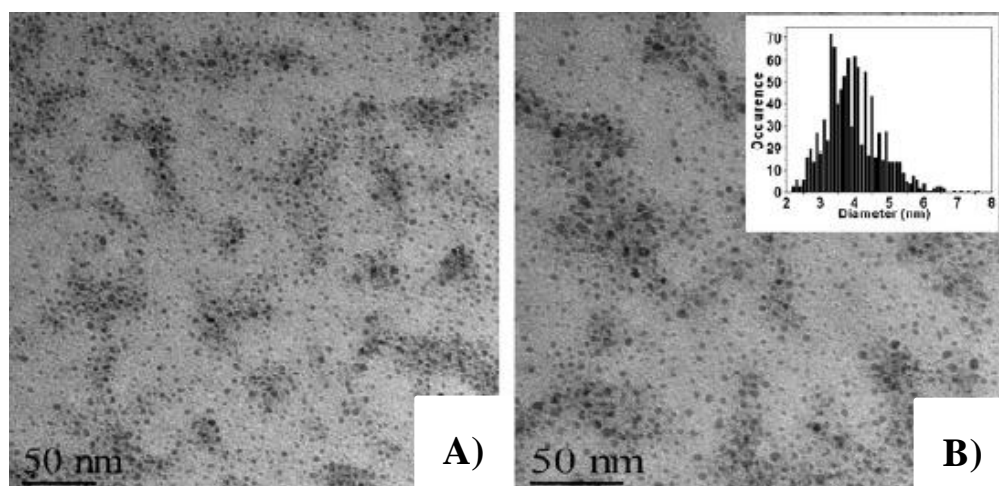
- i) os precursores são facilmente solubilizados devido à alta polaridade dos polióis;
- ii) as etapas de nucleação e crescimento geralmente ocorrem no ponto de ebulição do poliálcool;
- iii) materiais com elevada cristalinidade podem ser obtidos devido à utilização de altas temperaturas;
- iv) a estabilização das nanopartículas ocorre simultaneamente às etapas de nucleação e crescimento;

- v) é considerado um método de produção de grande quantidade de material;
- vi) a metodologia envolvida é fácil de ser realizada.

Devido ao grande número de variáveis de síntese que este método possui, tais como temperatura, adição e tipo de agentes redutores e passivantes, presença de água no meio reacional, tipo de precursor metálico e concentração dos reagentes, materiais com diferentes características podem ser preparados.<sup>[50-51]</sup> Por exemplo, Wu e col.<sup>[52]</sup> sintetizaram nanopartículas de Ni<sub>cfc</sub> por meio do método poliol. Foi utilizado hidrazina como agente redutor, cloreto de níquel como precursor do metal e não foi utilizado estabilizante extra. As partículas apresentaram tamanho na ordem de 9 nm e forma esférica. Os autores analisaram as propriedades magnéticas das partículas e verificaram que estas possuíam comportamento superparamagnético à temperatura ambiente, com valor de coercividade (0,1 Oe) muito menor que o observado para o níquel *bulk*.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma modificação no método poliol para a síntese de nanopartículas de Ni<sub>cfc</sub>.<sup>[50-51]</sup> Esta modificação consistiu do uso de NaBH<sub>4</sub> como agente redutor e polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizante. Neste trabalho foi verificada a influência de diversos parâmetros de síntese, tais como temperatura e tempo de reação, quantidade de estabilizante, entre outros. As nanopartículas obtidas apresentaram tamanho médio em torno de 3,7 nm com forma esférica. Dados obtidos por espectroscopia de absorção no infra-vermelho (IV-TF) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) confirmaram que tanto PVP como o etileno glicol participam da passivação das partículas, sendo que a interação de ambos os passivantes com a superfície das partículas ocorre apenas pelo átomo de oxigênio, e não pelo átomo de nitrogênio como também poderia ser esperado para o PVP. As nanopartículas obtidas apresentaram um comportamento superparamagnético na temperatura ambiente, com valor de coercividade próximo

de zero. Na Figura 9 encontram-se imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma das amostras obtidas neste trabalho.



**Figura 9.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de níquel obtidas pelo método poliol.<sup>[50-51]</sup>

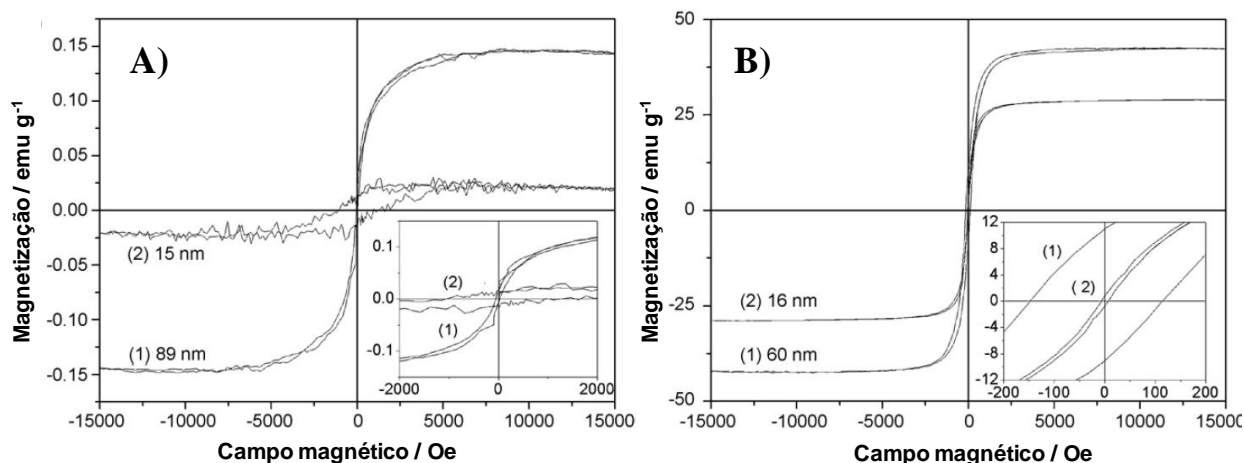
### 1.6.1. Nanopartículas de Níquel com Estrutura Hexagonal

Diversos métodos de síntese têm sido empregados para a obtenção de nanopartículas de níquel com estrutura cristalina hexagonal ( $\text{Ni}_{\text{hex}}$ ). Entretanto, devido à sua maior instabilidade, faz-se necessário um rigoroso controle de síntese com a utilização de determinados estabilizantes, tais como oleilamina,<sup>[53-56]</sup> citrato,<sup>[57-58]</sup> etilenodiamina,<sup>[59]</sup> dodecilamina,<sup>[60]</sup> óxido de trioctilfosfina (TOPO)<sup>[61-62]</sup> e glicina.<sup>[63]</sup> Dentre as várias rotas utilizadas para a obtenção deste material, podemos citar o método poliol,<sup>[56, 64-65]</sup> decomposição térmica<sup>[53, 55, 60]</sup> e crescimento epitaxial.<sup>[66-67]</sup> A

maioria dos métodos utilizados para a síntese de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  tem como característica o uso de elevadas temperaturas de síntese, entre 200 e 500 °C.

Devido à diferença de fase, nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  possuem propriedades distintas. Um exemplo é verificado nas propriedades magnéticas destes materiais. Na transição da fase cfc para a hex ocorre um aumento da distância inter-atômica de 2,499 para 2,665 Å, acarretando numa menor interação entre os spins dos átomos, fazendo com que a magnetização de saturação do material diminuía significativamente.<sup>[54]</sup>

Luo e col.<sup>[61]</sup> prepararam nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  através da decomposição térmica de acetato de níquel em oleilamina e octadeceno como solventes. Este processo foi feito na presença e na ausência dos surfactantes TOPO e trioctilfosfina (TOP), permitindo o controle do tamanho e da forma das partículas. Além da mudança de tamanho, o uso dos surfactantes produziu partículas com formas quase-esféricas, diferentemente do que quando não utilizados, onde as partículas apresentaram formas irregulares. Os autores também sintetizaram nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  pelo mesmo método, porém, com mudança dos solventes. Foram analisadas as propriedades magnéticas de algumas destas amostras e verificou-se que tanto a mudança de fase quanto a mudança de tamanho de partícula influenciou nas propriedades das amostras. As curvas de magnetização das amostras obtidas com diferentes tamanhos e estruturas cristalinas estão na Figura 10. De acordo com estas medidas, verificou-se que as nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  exibiram maiores valores de magnetização de saturação e coercividade que as amostras de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e a diminuição do tamanho médio das partículas em ambos os conjuntos de fases levou a uma diminuição nos valores destes parâmetros. Este fenômeno de diminuição de magnetização para partículas pequenas é relatado na literatura e ocorre devido à elevada porcentagem de átomos de superfície que estas partículas possuem, os quais diminuem a magnetização da partícula por interagirem com espécies externas, como estabilizantes, podendo levar a um emparelhamento dos elétrons desemparelhados destes átomos.



**Figura 10.** (A) Medidas de magnetização de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e (B)  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  com diferentes tamanhos de partícula (adaptada da referência [61]).

Gong e col.<sup>[58]</sup> estudaram a síntese de nanopartículas de níquel através do tratamento térmico de um precursor obtido pelo método sol-gel.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  foi misturado com citrato, formando um gel, o qual foi tratado termicamente por 5 horas nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C em atmosfera inerte. Os autores verificaram que a 300 °C houve apenas a formação de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ , enquanto que nas temperaturas de 350 e 400 °C foram obtidas nanopartículas com uma mistura de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ , e a apenas  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ , respectivamente. Os autores estudaram as propriedades magnéticas destas amostras<sup>[57]</sup> e verificaram que quanto maior a proporção de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ , maiores valores de magnetização de saturação e de coercividade foram obtidos.

Outra forma de obtenção desta fase metaestável é através do crescimento epitaxial, onde níquel metálico é depositado sobre um determinado substrato e a estrutura cristalina dos átomos de superfície do substrato induzem o crescimento de níquel com esta estrutura.

Esta metodologia foi realizada por Sun e col.,<sup>[67]</sup> onde níquel metálico foi evaporado e depositado sobre MgO com os planos (001) orientados em direção à superfície. Os autores verificaram através de medidas de difração de elétrons que para pequenos tamanhos de partícula a fase hex era estabilizada pelo substrato. Entretanto, conforme aumentou-se o tempo de deposição,

as partículas aumentaram de tamanho e passaram a apresentar estrutura cfc. O tamanho de partícula ideal para a obtenção de apenas  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  foi de 5 nm, indicando a baixa capacidade de estabilização desta fase por meio do crescimento epitaxial.

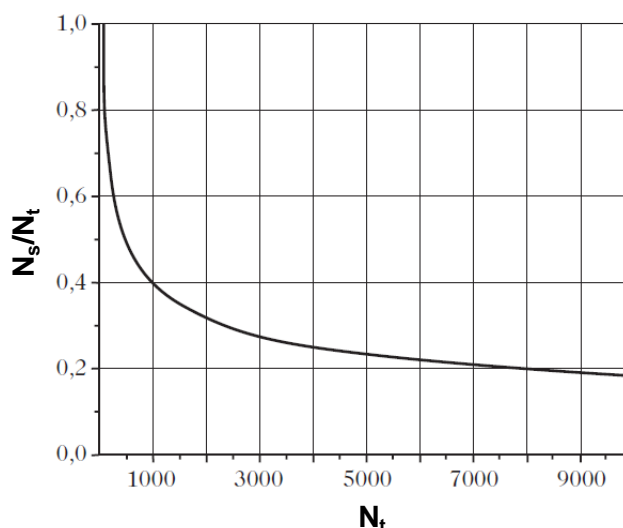
Com relação ao níquel com estrutura cúbica de corpo centrado ( $\text{Ni}_{\text{ccc}}$ ), poucos são os trabalhos encontrados na literatura, evidenciando a dificuldade na síntese deste material. De modo geral, a síntese de  $\text{Ni}_{\text{ccc}}$  tem sido feita através do crescimento epitaxial de filmes finos, onde os substratos geralmente utilizados são Fe (001)<sup>[68]</sup> e GaAs (001).<sup>[69]</sup>

Tian e col.<sup>[69]</sup> sintetizaram filmes de  $\text{Ni}_{\text{ccc}}$  através desta metodologia, utilizando GaAs (001) como substrato. Os autores observaram que a fase ccc permanece estável até uma espessura de filme igual a 3,5 nm, sendo convertida a outras fases para maiores espessuras. Outros autores como Heinrich<sup>[70]</sup> e Wang<sup>[71]</sup> também sintetizaram  $\text{Ni}_{\text{ccc}}$ , porém, sobre Fe (001). Foi verificado que a estabilização desta fase só é efetiva até 6 camadas atômicas, transformando-se em uma estrutura chamada pelos autores de “fase ccc modificada” para maiores espessuras de filme.

## **1.7. Sensores Eletroquímicos**

Uma das possíveis aplicações das nanopartículas de níquel é na construção de eletrodos para sensores eletroquímicos. O uso de materiais nanoestruturados para esta finalidade têm se mostrado muito interessante e vantajoso devido a diversos fatores, principalmente a elevada área superficial. Na Figura 11 está exibido um gráfico que demonstra a relação entre a proporção de átomos de superfície com o total de átomos de uma partícula esférica.<sup>[72]</sup> Verifica-se que conforme o tamanho da partícula diminui, maior a proporção destes átomos de superfície, de modo que partículas com 5 nm de diâmetro (~ 8,000 átomos) possuem 20 % do total de átomos na superfície, e partículas com

2 nm, 50 % do total de átomos. Esta porcentagem também pode variar de acordo com a forma da partícula.



**Figura 11.** Proporção de átomos de superfície para partículas esféricas contendo  $N_t$  átomos com  $N_s$  átomos de superfície (adaptada da referência [72]).

Este elevado número de átomos de superfície leva a um aumento na quantidade dos sítios ativos que o material possui, o que torna os nanomateriais candidatos em potencial para aplicação na área de sensores, pois confere a estes vantagens como menores níveis de detecção e quantificação, aprimoramento do transporte de massa, entre outros.<sup>[73]</sup>

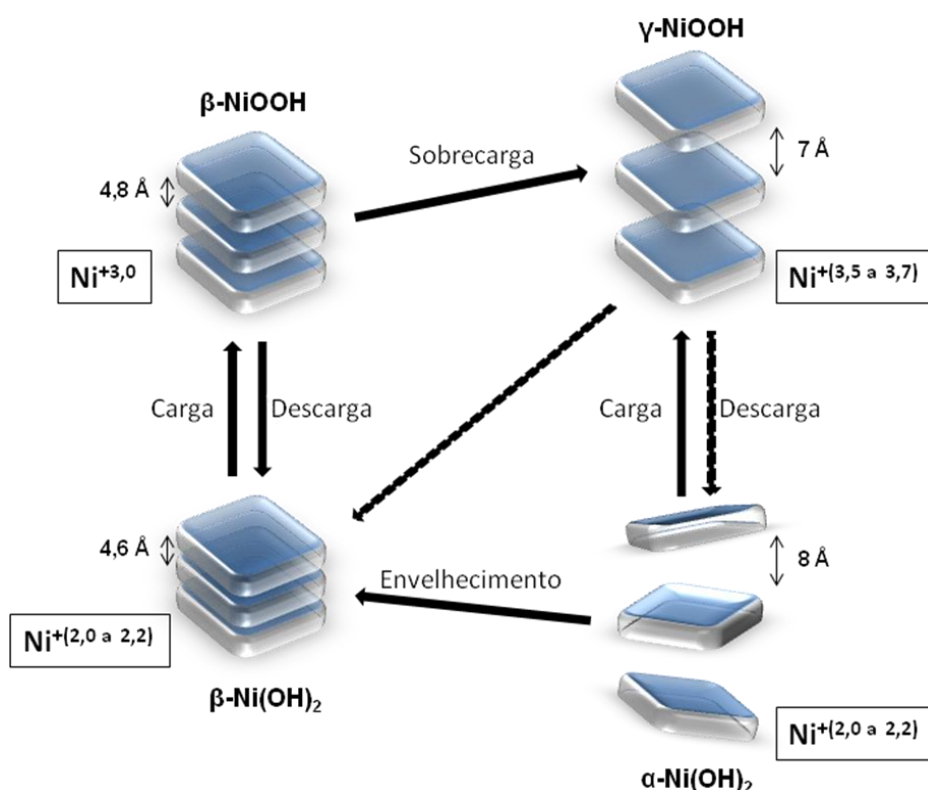
Quando um eletrodo modificado com níquel é utilizado em meio alcalino, ele gera espécies de hidróxido ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) e oxohidróxido de níquel ( $\text{NiOOH}$ ), sendo esta última a espécie eletrocatalítica. Esta espécie atua como forte oxidante e tem sido utilizada para a detecção de diversos analitos em meio alcalino, tais como etanol,<sup>[35, 45]</sup> metanol,<sup>[33-35, 45, 74-80]</sup> açúcares,<sup>[81-85]</sup> insulina,<sup>[86]</sup> carboidratos,<sup>[87-88]</sup> amino ácidos,<sup>[89]</sup> entre outros.<sup>[89-91]</sup>

A reação de transferência de carga envolvida na formação desta espécie eletrocatalítica é comumente descrita da seguinte forma:





Entretanto, o mecanismo real é muito mais complexo. Um dos fatores que contribui para esta complexidade é a presença de polimorfos. Bode e col.<sup>[92]</sup> foram os primeiros a propor um diagrama que relacionasse as diferentes estruturas de  $\text{Ni(OH)}_2$  e  $\text{NiOOH}$  originadas em meio alcalino, como ilustrado na Figura 12.

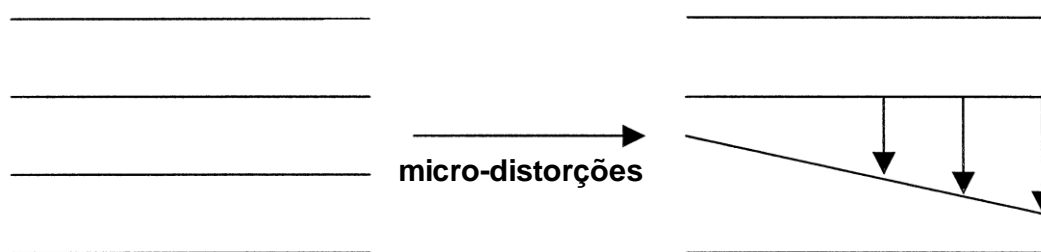


**Figura 12.** Diagrama de Bode relacionando as diferentes estruturas de hidróxido e oxi-hidróxido de níquel (adaptada da referência [92]).

Este diagrama mostra que tanto o  $\text{Ni(OH)}_2$  como o composto oxidado  $\text{NiOOH}$  podem assumir duas diferentes estruturas:  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  e  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ;  $\beta\text{-NiOOH}$  e  $\gamma\text{-NiOOH}$ . As principais diferenças entre estas estruturas são o grau de organização e a distância interplanar das lamelas. Os compostos  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  e  $\beta\text{-NiOOH}$  possuem uma maior estruturação das lamelas e uma menor

distância interlamelar. Já os compostos  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e  $\gamma$ -NiOOH possuem uma menor organização e maior distância interlamelar. De acordo com a literatura, além dos processos redox, pode haver ainda a autoconversão entre estas espécies.<sup>[93]</sup> A fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> pode sofrer estruturação e diminuição das distâncias interlamelares e ser convertida a fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> através de sucessivos ciclos de carga e descarga e do envelhecimento em meios fortemente alcalinos.<sup>[94]</sup> A fase  $\beta$ -NiOOH também pode sofrer alterações, sendo convertida a fase  $\gamma$ -NiOOH durante sobrecargas. Esta conversão ocorre porque a utilização de sobrepotenciais torna o material muito carregado positivamente e, como consequência, as lamelas sofrem repulsão entre si, aumentando a distância interlamelar entre elas.<sup>[95]</sup>

Além das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, autores como Deabate e col.<sup>[96]</sup> relataram a existência de uma outra fase  $\beta$  conhecida como fase  $\beta$  “mal cristalizada” ( $\beta_{mc}$ ). Esta fase possui distância interlamelar semelhante a da fase  $\beta$ , porém, possui regiões com micro-distorções (Figura 13). Estas micro-distorções são geradas por defeitos cristalinos, tais como falhas de empilhamento, vacâncias, inserções e variações locais de composição. Estes defeitos surgem dependendo do método utilizado para a síntese do hidróxido. Assim como a fase  $\alpha$ , a fase  $\beta_{mc}$  também está susceptível à conversão para a fase  $\beta$  através de envelhecimento em meios alcalinos e de sucessivos ciclos de carga e descarga.



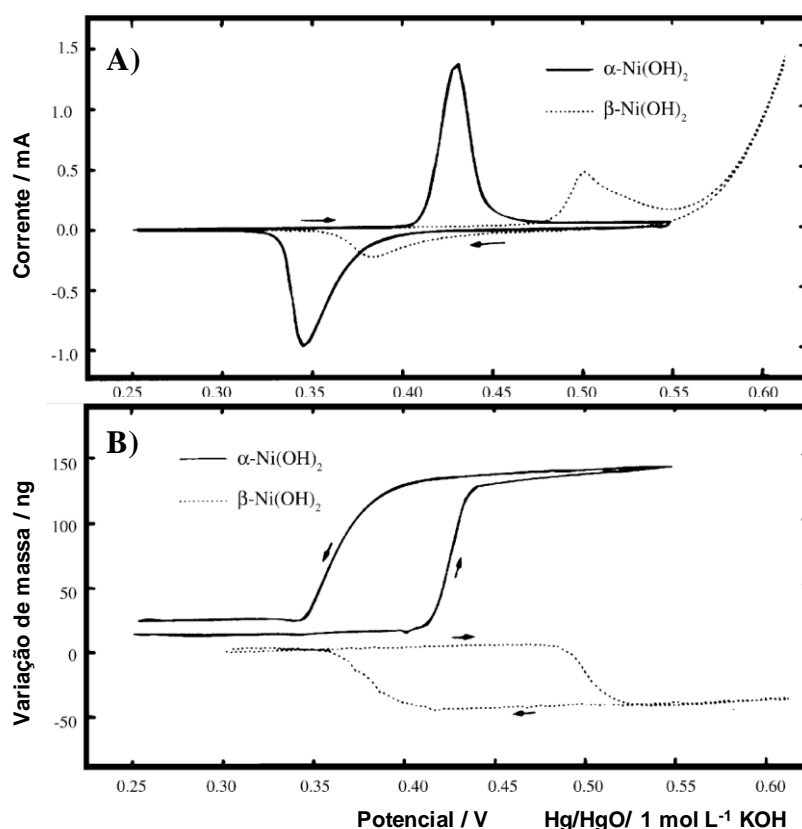
**Figura 13.** Esquema de micro-distorções produzidas na fase  $\beta$ .<sup>[96]</sup>

Outro ponto que torna o mecanismo redox complexo reside no fato de que o cátion do eletrólito de suporte também participa da reação. Torresi e col. propuseram um mecanismo com base em estudos utilizando microbalança de quartzo, onde o cátion do eletrólito de suporte, juntamente com moléculas de H<sub>2</sub>O de hidratação, intercalam nas lamelas do hidróxido simultaneamente com o processo de abstração do próton:<sup>[97]</sup>



Desta forma, é de fundamental interesse o conhecimento das fases de hidróxido e oxohidróxido envolvidas durante a aplicação do material, uma vez que estas fases não possuem a mesma reatividade e comportamento eletroquímico. Kim e col.<sup>[98]</sup> demonstraram que o comportamento eletroquímico das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> é muito diferente com relação às intensidades de corrente e aos potenciais de pico anódico e catódico. Na Figura 14A observa-se que a fase  $\alpha$  possui picos mais intensos e deslocados para menores valores de potencial que a fase  $\beta$ . Esta diferença na reatividade das duas fases ocorre devido às diferenças estruturais e distâncias interlamelares destas espécies, sendo que a fase  $\alpha$ , por possuir menor organização e maior distância interlamelar, permite maior acesso aos seus sítios ativos. Os autores também verificaram através de dados de microbalança de quartzo que o ganho e perda de massa não é o mesmo para estas fases (Figura 14B). De acordo com os gráficos de variação de massa por potencial aplicado, nota-se que durante o processo de oxidação há um ganho de massa para a fase  $\alpha$ , decorrente da intercalação de cátions e moléculas de água de hidratação, e perda de massa no processo de redução, resultante da saída destas espécies. O perfil verificado para a fase  $\beta$  é o oposto, pois durante a oxidação há perda de massa e no processo de redução ocorre um ganho de massa. Por haver maior acessibilidade aos sítios ativos da fase  $\alpha$ , a variação de massa devido à intercalação/desintercalação dos cátions e de moléculas de água de hidratação é muito superior que a variação de massa devido à intercalação/desintercalação de prótons, hidroxilas e moléculas de água. Diferentemente do que

ocorre na fase  $\beta$ , onde o segundo processo de intercalação/desintercalação é mais significativo que o primeiro, pois os cátions do eletrólito suporte e suas águas de hidratação não participam com a mesma intensidade que para a fase  $\alpha$ .



**Figura 14.** (A) Ciclovoltamogramas e (B) curvas de variação de massa das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. As medidas foram feitas em KOH 1 mol L<sup>-1</sup> a 10 mV s<sup>-1</sup> (adaptada da referência [98]).

Com relação ao comportamento eletroquímico da fase  $\beta_{mc}$ , ele tem se mostrado intermediário entre o exibido pela fase  $\alpha$  e pela fase  $\beta$ . Bernard e col.<sup>[99]</sup> estudaram a eficiência eletroquímica de diversas amostras de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> com diversos graus de cristalização e observaram que quanto menor este grau de cristalização, maior a eficiência do material.

Estes mesmos autores<sup>[100]</sup> também verificaram que o cátion e moléculas de água de hidratação participam do processo de intercalação/desintercalação para o  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Os autores propuseram que o número de moléculas de hidratação envolvidas no processo de intercalação depende do cátion utilizado, sendo que o Li<sup>+</sup> intercala com 3 moléculas de água, o Na<sup>+</sup> com 2 moléculas e o K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> e Cs<sup>+</sup> com 1 molécula de água de hidratação.

Os processos que levam tanto a fase  $\alpha$ , quanto a fase  $\beta_{mc}$ -Ni(OH)<sub>2</sub> a se converterem à fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> fazem com que as propriedades do material de origem sejam prejudicadas. As principais características afetadas são: i) eficiência eletroquímica, pois sítios que eram ativos passam a não ser mais acessíveis; ii) propriedades mecânicas, uma vez que transformações como as  $\beta_{mc}/\beta$ ,  $\alpha/\beta$  e  $\beta/\gamma$  levam à expansão e à contração do material eletroativo, gerando um efeito conhecido como efeito  $\gamma$ , o qual é responsável pela deterioração do eletrodo;<sup>[101]</sup> iii) condutividade elétrica e iônica, pois a perda de defeitos principalmente na espécie reduzida propicia uma diminuição da condutividade do material.

Desta forma, muitos esforços têm sido feitos na tentativa de impedir os processos que levam à diminuição do desempenho do Ni(OH)<sub>2</sub>. Uma alternativa muito explorada atualmente é o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica. Kiani e col.<sup>[102]</sup> estudaram o comportamento eletroquímico de micro e nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub>. A síntese das partículas foi feita da mesma forma, porém, na síntese das macropartículas foi utilizada agitação magnética e na síntese das nanopartículas ultrassom. Verificou-se uma resposta voltamétrica superior e mais reversível para o material nanoestruturado, além de deslocar o processo de evolução de oxigênio para maiores potenciais. As amostras foram aplicadas como cátodos em bateria de níquel e o desempenho do material nanoestruturado mostrou-se cerca de 12 % superior que o observado para as macropartículas.

Tehrani e col.<sup>[33]</sup> sintetizaram nanopartículas de níquel utilizando métodos eletroquímicos e utilizaram meio alcalino para a produção de Ni(OH)<sub>2</sub>, o qual posteriormente foi aplicado na

eletrocatalise de metanol. Os autores verificaram que o pico de corrente gerado pela oxidação do metanol foi em torno de 4,5 vezes maior para partículas com tamanho médio igual a 9,7 nm, quando comparadas com partículas com tamanho igual a 740 nm.

Alguns trabalhos também relatam o uso de outros nanomateriais, como os nanotubos de carbono, para a síntese de nanocompósitos envolvendo  $\text{Ni(OH)}_2$ . Deo e col.<sup>[89]</sup> estudaram o comportamento eletrocatalítico de eletrodos modificados com níquel metálico e com nanocompósitos constituídos de níquel e nanotubos de carbono de única parede. Estes eletrodos foram utilizados em meio alcalino para a detecção de aminoácidos, onde verificou-se que o eletrodo modificado com o nanocompósito apresentou maior sensibilidade para este analito. Shamsipur e col.<sup>[103]</sup> também sintetizaram nanocompósitos níquel/nanotubos de carbono, porém, com nanotubos de paredes múltiplas. A resposta eletrocatalítica deste material para a oxidação de glicose em meio alcalino foi comparada com a de um eletrodo modificado apenas com níquel, onde foi observado um maior desempenho para o eletrodo contendo os nanotubos de carbono. O uso de outros materiais, como os nanotubos, para a síntese de nanocompósitos envolvendo  $\text{Ni(OH)}_2$  pode afetar, além da condutividade do hidróxido, a estrutura e o grau de cristalização do mesmo e os processos de conversão de fase.

Outra opção é a incorporação de aditivos, como íons  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , na estrutura do hidróxido de níquel.<sup>[101]</sup> Vidotti e col.<sup>[104]</sup> analisaram a resposta eletroquímica de nanopartículas de hidróxido de níquel dopado com  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Através de medidas de voltametria cíclica, os autores verificaram que a dopagem com estes aditivos levou a um deslocamento dos picos de corrente para menores valores de potencial, o que é muito vantajoso, pois separa os processos redox do  $\text{Ni(OH)}_2$  da reação de evolução de oxigênio. Também foi observado que a amostra dopada com  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  levou a uma resposta eletroquímica estável após 30 ciclos, indicando uma elevada estabilização da fase  $\alpha$  pela incorporação destes aditivos.

## 2. Objetivos

---

### 2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho visou a síntese e caracterização de nanopartículas de níquel com estrutura cúbica de face centrada ( $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ ) e hexagonal ( $\text{Ni}_{\text{hex}}$ ), o estudo do comportamento eletroquímico destes materiais em meio alcalino e a posterior aplicação dos mesmos na construção de sensores eletroquímicos.

### 2.2. Objetivos Específicos

Especificamente, os objetivos deste trabalho foram os seguintes:

- a. síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  passivadas por polivinilpirrolidona (PVP) através de modificações no método poliol;

- b. síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  através do tratamento térmico das nanopartículas obtidas no item anterior;
- c. preparação de filmes finos de amostras de nanopartículas de níquel;
- d. caracterização eletroquímica de nanopartículas de níquel em meio alcalino utilizando eletrodo de pasta de carbono (EPC) e filmes finos depositados sobre eletrodos transparentes, e posterior aplicação como sensor amperométrico para glicerol.



### 3. Experimental

---

A parte experimental deste trabalho está dividida em seis partes:

1. síntese das nanopartículas de níquel com estrutura cúbica de face centrada ( $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ );
2. síntese das nanopartículas de níquel com estrutura hexagonal ( $\text{Ni}_{\text{hex}}$ );
3. estudo do comportamento eletroquímico em meio alcalino de eletrodos de pasta de carbono (EPC) modificados com nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  e aplicação como sensor amperométrico para glicerol;
4. preparação de filmes finos de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  e  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ ;
5. estudo do comportamento eletroquímico dos filmes finos e posterior aplicação como sensores amperométricos para glicerol;
6. técnicas de caracterização.

### 3.1. Síntese de Nanopartículas de Ni com Estrutura Cúbica de Face Centrada (Ni<sub>cfc</sub>)

A síntese das nanopartículas de Ni<sub>cfc</sub> foi feita através de uma modificação no método poliol descrita pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>[50-51]</sup> Primeiramente se preparou uma solução do sal precursor de níquel em 20 mL de etileno glicol (Merck) em um balão de fundo redondo. Depois adicionou-se PVP (Vetec) como estabilizante. Em seguida, o balão foi acoplado a um sistema de refluxo, sob aquecimento e agitação magnética. Quando o sistema atingiu a temperatura de 140 °C, acrescentou-se NaBH<sub>4</sub> (Merck) como agente redutor. Após essa adição, o sistema permaneceu nestas condições por 2 horas. Ao término desse tempo, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e a amostra foi precipitada e lavada com acetona (Vetec).

Partiu-se de dois sais precursores do metal, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Vetec) e Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Vetec), os quais foram previamente secos a vácuo por 10 horas. As quantidades de agente redutor e precursor metálico utilizadas para se obter as proporções molares Ni:NaBH<sub>4</sub> de 1:4, 1:8 e 1:12 estão descritas na Tabela 1, sendo que para a maior parte das amostras a massa de PVP foi fixada em 141 mg, o que garante uma proporção mássica Ni:PVP = 1:6. Para uma amostra (NiAc-1:4) também variou-se a quantidade de PVP, de modo a manter relações Ni:PVP de 1:1, 1:2, 1:6 e sem PVP.

**Tabela 1.** Quantidades de reagentes utilizadas para preparar as diferentes amostras de nanopartículas de Ni<sub>cfc</sub>.

Amostra	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O / mg	Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O / mg	NaBH <sub>4</sub> / mg	PVP / mg
NiCl-1:4-PVP1:6	95	-----	60,5	141
NiCl-1:8-PVP1:6	95	-----	121	141
NiCl-1:12-PVP1:6	95	-----	181,5	141
NiAc-1:4-PVP1:6	-----	99,5	60,5	141
NiAc-1:8-PVP1:6	-----	99,5	121	141
NiAc-1:12-PVP1:6	-----	99,5	181,5	141
NiAc-1:4-sPVP	-----	99,5	60,5	-----
NiAc-1:4-PVP1:1	-----	99,5	60,5	23,5
NiAc-1:4-PVP1:2	-----	99,5	60,5	47

### 3.2. Síntese de Nanopartículas de Ni com Estrutura Hexagonal (Ni<sub>hex</sub>)

A síntese das nanopartículas de Ni<sub>hex</sub> foi realizada através do tratamento térmico, em atmosfera de argônio, de algumas das amostras de nanopartículas sintetizadas de acordo com o descrito no tópico 3.1. A partir da amostra NiAc-1:4-PVP1:6 estudou-se o efeito da temperatura do tratamento térmico. Para tal, a amostra foi aquecida a 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600 e 700 °C. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tubular (EDGCON 5P) sob fluxo constante de argônio (75 mL min<sup>-1</sup>) utilizando um sistema de purificação (frasco lavador contendo metavanadato de amônio e amalgama de Zn-Hg em solução de ácido clorídrico) para a retirada de oxigênio. As amostras foram acondicionadas em barcas de alumina e colocadas no forno à temperatura ambiente. Deixou-se o fluxo de argônio por 20 minutos, quando iniciou-se o

aquecimento com taxa igual a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Após atingir a temperatura desejada, esperou-se 1 minuto e o forno foi desligado e esperado atingir a temperatura ambiente, ainda sob fluxo de argônio.

O mesmo procedimento foi realizado, na temperatura de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para amostras com diversas relações Ni:PVP (NiAc-1:4-sPVP, NiAc-1:4-PVP1:1, NiAc-1:4-PVP1:2, NiAc-1:4-PVP1:4, NiAc-1:4-PVP1:6 e NiAc-1:4-PVP1:8) e Ni:NaBH<sub>4</sub> (NiAc-1:2-PVP1:8, NiAc-1:4-PVP1:8 e NiAc-1:8-PVP1:8).

O tempo em que a amostra foi mantida na temperatura de tratamento desejada também foi estudado nas temperaturas de  $300$  e  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1, 60 e 180 minutos) para a amostra NiAc-1:4-PVP1:8, e  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1, 70 e 180 minutos) para a amostra NiAc-1:4-PVP1:6.

### **3.3. Estudo do Comportamento Eletroquímico de Nanopartículas de Ni<sub>cf</sub> e Posterior Aplicação como Sensor Amperométrico para Glicerol**

Foram construídos EPC's com algumas amostras de nanopartículas de Ni<sub>cf</sub> preparadas de acordo com o descrito no item 3.1. Os eletrodos foram confeccionados utilizando-se diferentes proporções de nanopartículas, aglutinante (Nujol) e grafite (Aldrich) da seguinte maneira: a homogeneização dos constituintes da pasta foi feita em um almofariz de ágata com auxílio de um pistilo por cerca de 10 minutos. A pasta obtida foi inserida na extremidade de um fio encapado de cobre, tendo a extremidade em contato com a pasta previamente polida, sendo este o responsável pelo contato elétrico. Em todas as medidas o volume de eletrólito usado foi de 10 mL. Os seguintes parâmetros foram analisados:

- i) presença do estabilizante (PVP): eletrodos foram preparados com as amostras NiAc-1:4-PVP1:6 e NiAc-1:4-sPVP (10, 30 e 60 % em massa de nanopartículas, nujol e grafite, respectivamente). O eletrólito suporte utilizado foi NaOH  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  + NaCl  $0,99 \text{ mol L}^{-1}$ , com velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , no intervalo de potencial entre 0 e 0,65 V vs Ag/AgCl (KCl  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ );
- ii) concentração do eletrólito suporte: a amostra NiAc-1:4-PVP1:6 foi avaliada em três concentrações de NaOH:  $0,01$  (+ NaCl  $0,99 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $0,1$  (+ NaCl  $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . A composição do EPC, a velocidade de varredura e o intervalo de potencial mantiveram-se iguais as do item anterior. Esta amostra de nanopartículas de níquel também foi utilizada nos estudos posteriores;
- iii) composição da pasta: variou-se a porcentagem de nanopartículas/grafite na pasta entre 10/60 e 50/20, fixando-se a quantidade de nujol em 30 %. Também variou-se a porcentagem de nujol/grafite entre 10/60 e 30/40, fixando-se a quantidade de nanopartículas em 30 %. A concentração de NaOH e a velocidade de varredura foram  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , no intervalo de 0 a 0,5 V;
- iv) intervalo de potencial: o eletrodo foi submetido a 30 ciclos consecutivos na faixa de potencial de -0,8 a 0,5 V. O eletrólito foi previamente borbulhado por 20 minutos com argônio e durante a medida esta atmosfera foi mantida. A concentração de NaOH e a velocidade de varredura foram  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . A composição do EPC para este e para os próximos estudos foi de 30, 20 e 50 % de nanopartículas, nujol e grafite, respectivamente;
- v) estabilidade em relação ao número de ciclos: o eletrodo foi submetido a 200 ciclos consecutivos, no intervalo de 0 a 0,5 V, a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . A concentração de NaOH foi igual a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

- vi) velocidade de varredura em diferentes eletrólitos: o eletrodo foi submetido a um pré-tratamento de 150 ciclos, a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , no intervalo de 0 a 0,5 V. Em seguida variou-se a velocidade de varredura entre 5 e  $50 \text{ mV s}^{-1}$  nos eletrólitos de NaOH, KOH e LiOH, nesta ordem. A concentração utilizada para os outros eletrólitos também foi de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . O mesmo pré-tratamento utilizado neste estudo foi aplicado nos próximos;
- vii) comportamento eletrocatalítico das nanopartículas e do  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  *bulk* para a oxidação de glicerol: foi feito um EPC contendo 15 % de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  em pó (Vetec) e 20/65 % de nujol/grafite. Após submetido ao pré-tratamento, o eletrodo foi ciclado 3 vezes a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  na ausência e na presença de  $17,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicerol. Esse mesmo procedimento também foi feito para o EPC modificado com as nanopartículas;

Após avaliado estes parâmetros, o EPC otimizado contendo as nanopartículas foi aplicado como sensor amperométrico para a detecção glicerol. Para este fim, foram realizados dois estudos listados a seguir:

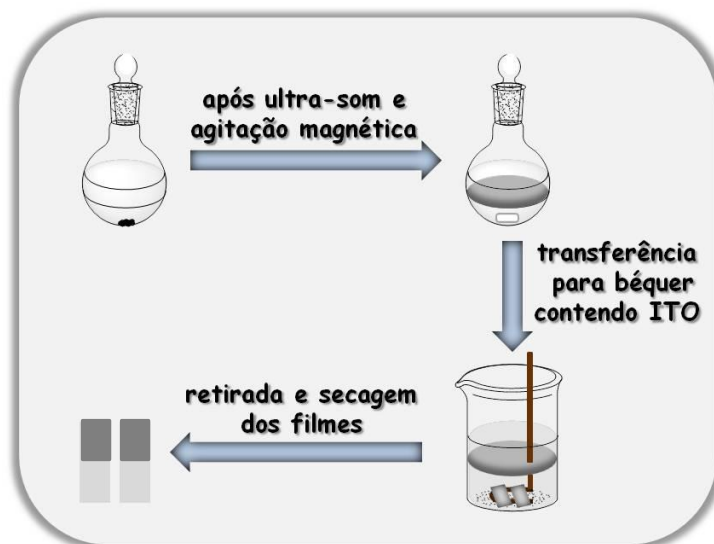
- i) otimização do potencial aplicado em medidas de cronoamperometria: primeiramente foi realizado o pré-tratamento de acordo com item vi) anterior. Em seguida, o EPC foi submetido a medidas de cronoamperometria com potencial definido e agitação magnética constante. Após os primeiros 500 s foi feita uma adição de glicerol e a cada 150 s fez-se uma nova adição do mesmo. As concentrações de analito na cela eletroquímica foram 0,5, 1, 1,5 e  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ . Este processo foi feito para os potenciais de 0,35, 0,4 e 0,45 V;
- ii) construção da curva analítica: o eletrodo foi novamente pré-tratado e posteriormente foi submetido a medidas de cronoamperometria com potencial definido em 0,45 V. A sistemática adotada para as adições de analito foi a mesma que a do item anterior, porém, o

tempo entre cada adição foi de 100 s. A faixa de concentração de analito na cela eletroquímica foi de 0,1 a 8 mmol L<sup>-1</sup>.

### **3.4. Preparação de Filmes Finos de Nanopartículas de Ni<sub>cfc</sub> e Ni<sub>hex</sub>**

Filmes finos foram preparados através de uma modificação na rota de síntese por sistema bifásico descrita pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>[105-106]</sup> Para a obtenção dos filmes, aproximadamente 0,3 mg de nanopartículas foram colocadas em um balão de fundo redondo de 10 mL contendo 4 mL de H<sub>2</sub>O milli-Q e 4 mL de tolueno (Carlo Erba). Posteriormente o sistema permaneceu 40 minutos em banho de ultra-som e 40 minutos sob agitação magnética. Em seguida, todo o sistema bifásico foi transferido para um béquer de 50 mL contendo substratos de vidro recobertos com ITO (0,7 x 2,5 cm). As placas foram retiradas com auxílio de um fio de cobre de modo a ficarem totalmente recobertas pelo filme formado na interface líquido/líquido. Posteriormente os substratos foram secos em uma estufa a 90 °C por 30 minutos. Em seguida, delimitou-se uma área de 0,7 x 1,0 cm de filme sobre os eletrodos. Um esquema da metodologia adotada encontra-se na Figura 15.

As amostras utilizadas foram as nanopartículas de Ni<sub>cfc</sub> e Ni<sub>hex</sub> obtidas após tratamento térmico a 350 °C com patamar de 1 minuto das amostras NiAc-1:4-PVP1:1 e NiAc-1:4-PVP1:8, respectivamente.



**Figura 15.** Esquema da metodologia usada para a obtenção dos filmes.

### **3.5. Estudo do Comportamento Eletroquímico dos Filmes Finos e Posterior Aplicação como Sensores Amperométricos para Glicerol**

O comportamento eletroquímico dos filmes finos foi estudado em meio alcalino (20 mL de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, no intervalo de potencial de 0 a 0,6 V). Os parâmetros avaliados foram:

- i) estabilidade em relação ao número de ciclos: os eletrodos foram submetidos a 150 ciclos a 50 mV s<sup>-1</sup>. Estas condições foram utilizadas como pré-tratamento para os estudos posteriores;
- ii) velocidade de varredura: após aplicado o pré-tratamento, variou-se a velocidade de varredura entre 5 e 300 mV s<sup>-1</sup> para ambos os eletrodos;



- iii) comportamento eletrocatalítico para a oxidação de glicerol: após o pré-tratamento, os eletrodos foram ciclados 3 vezes a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  na ausência e na presença de 1, 2 e  $3 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicerol.

Em seguida, os eletrodos foram empregados como sensores amperométricos para a detecção de glicerol. Após aplicado o pré-tratamento, os eletrodos foram submetidos a uma cronoamperometria com potencial igual a  $0,46 \text{ V}$ , sob agitação magnética constante. Após 400 segundos foi feita uma adição de glicerol e a cada 100 segundos foi feita uma nova adição. A faixa de concentração de glicerol na cela foi de 1 a  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

### **3.6. Técnicas de Caracterização**

Difratometria de raios X (DRX): Os difratogramas de raios X , em modo varredura, foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando com voltagem de  $40 \text{ KV}$  e corrente de  $30 \text{ mA}$ .

Microscopia eletrônica de transmissão (MET): As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de baixa resolução foram realizadas no equipamento JEOL JEM 1200, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. As amostras foram preparadas adicionando-se, com auxílio de uma micropipeta, uma gota da dispersão das amostras de nanopartículas em isopropanol sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono.

Voltametria cíclica: As medidas de voltametria cíclica foram obtidas em um potenciostato  $\mu\text{AUTOLAB}$  conectado a um microcomputador controlado pelo programa GPES 4.9. O sistema foi

constituído por um eletrodo de trabalho (EPC ou ITO modificado com nanopartículas de níquel), um eletrodo auxiliar (platina) e um eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>)).

Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV-TF): Os espectros de IV-TF foram obtidos em um equipamento BioRad FTS3500GX, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com 32 acumulações por espectro, utilizando-se pastilhas de KBr.

Análises termogravimétricas: As medidas termogravimétricas foram feitas em um equipamento TGA/SDT Q 600. Os termogramas foram obtidos em atmosfera de N<sub>2</sub> e ar sintético, com uma rampa de aquecimento igual a 10 °C min<sup>-1</sup>.

Espectroscopia Raman: Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1µm, na região de 200 a 1800 cm<sup>-1</sup>, tendo como fonte de excitação um laser de argônio ( $\lambda = 514$  nm).

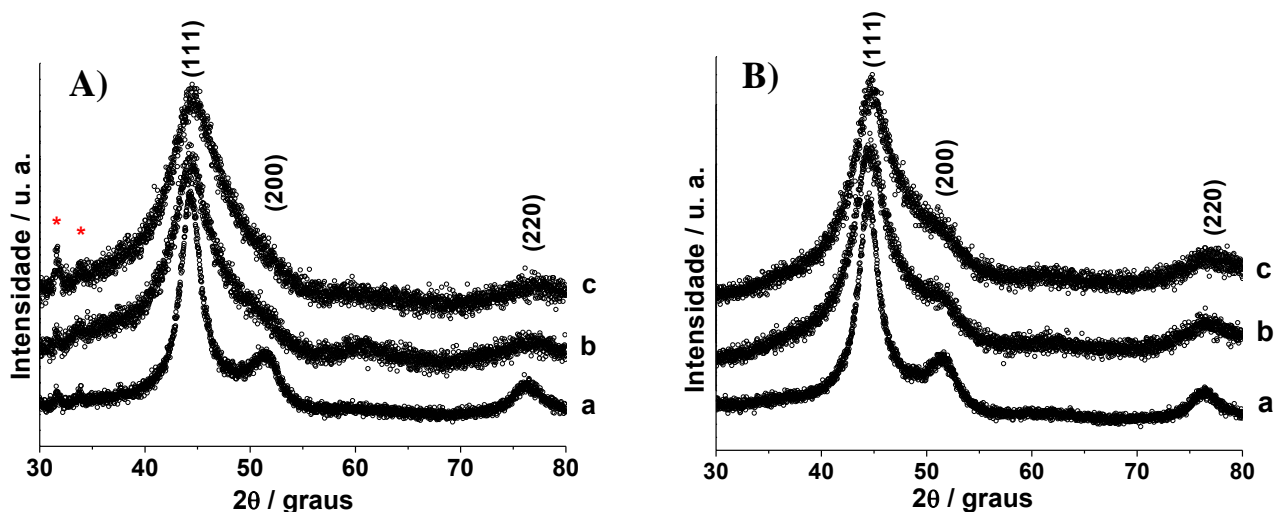
## 4. Resultados e Discussão

---

### 4.1. Caracterização das Nanopartículas de $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ Sintetizadas pelo Método Poliol

#### 4.1.1. Efeito do Precursor Metálico e da Quantidade de Agente Redutor

A utilização dos dois sais precursores de níquel levou à formação de uma dispersão coloidal preta ao final do tempo de reação. Na Figura 16 estão presentes os difratogramas de raios X das nanopartículas preparadas a partir destes sais com variação da proporção molar níquel/agente redutor. Em todos os difratogramas observa-se a presença dos picos atribuídos ao níquel com estrutura cúbica de face centrada– $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ –(JCPDS 87-0712). Entretanto, nota-se o aparecimento de outros picos na faixa de 30 a 35° para as amostras que partiram do sal de cloreto de níquel. Estes picos estão relacionados com subprodutos de reação como cloreto e borato de sódio. A presença destes subprodutos também foi verificada no trabalho de mestrado da aluna Gisele G. Couto realizado no Grupo de Química de Materiais para o mesmo sistema.<sup>[51]</sup> Verifica-se também que para ambos os sais, o aumento da quantidade de agente redutor levou a um alargamento dos picos atribuídos ao níquel.



**Figura 16.** (A) Difrátogramas de raios X das amostras preparadas a partir de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e (B)  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com proporções molares  $\text{Ni}:\text{NaBH}_4$  iguais a 1:4 (a), 1:8 (b) e 1:12 (c).

Uma estimativa do tamanho médio das partículas pode ser feito através da lei de Scherrer (Equação 4) utilizando os dados de posição de pico e largura a meia altura, sendo geralmente utilizado o pico de maior intensidade (100 %). Na Equação 4,  $D$  é o diâmetro médio das partículas,  $k$  é uma constante de forma (0.9 para partículas esféricas),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X ( $K_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ),  $w$  é a largura a meia altura do pico e  $\theta$  é o ângulo de Bragg do pico.

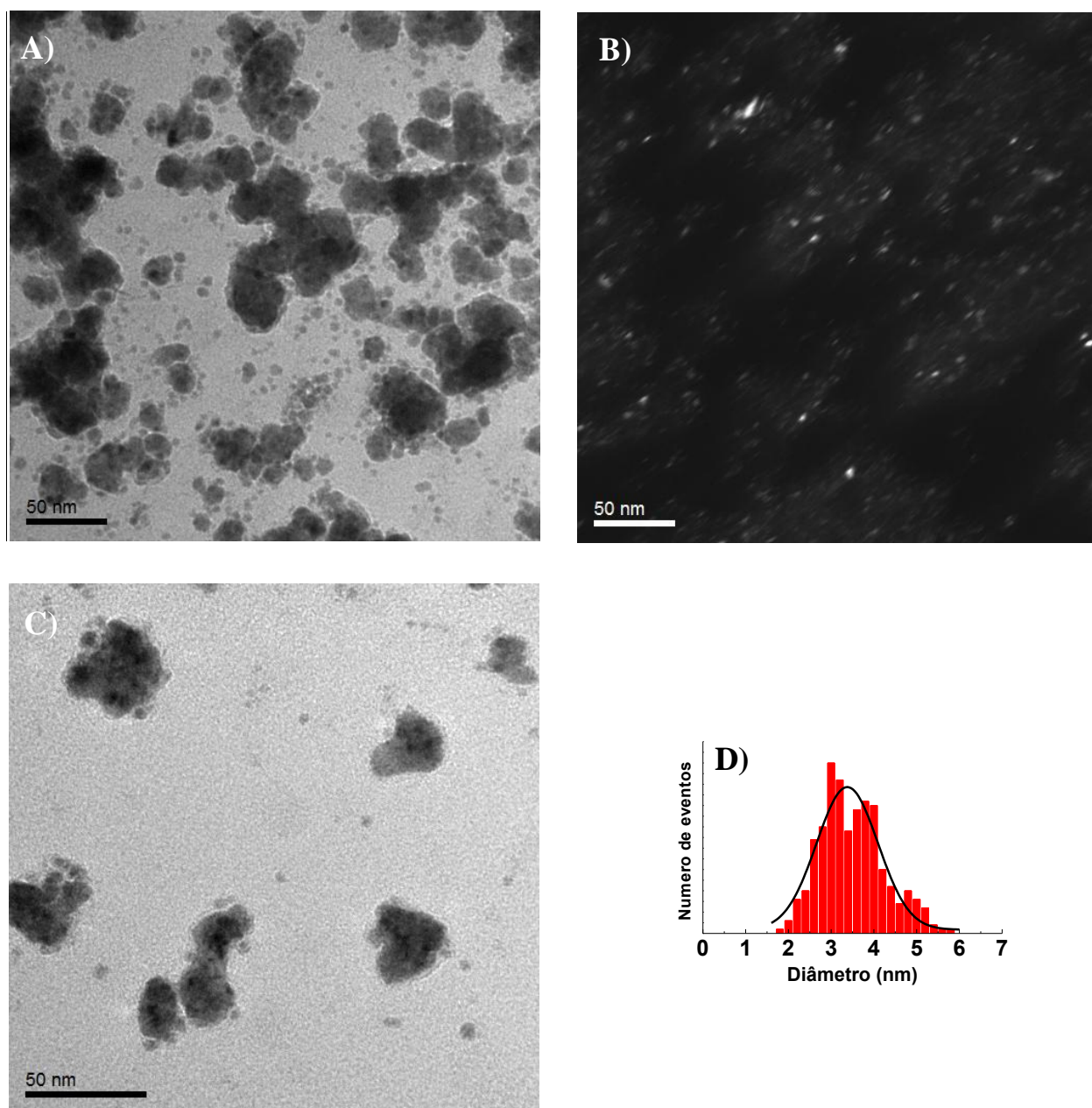
$$D = \frac{k \cdot \lambda}{w \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

Devido à precipitação de subprodutos de reação nas amostras que partiram do cloreto níquel, apenas as amostras que utilizaram o acetato de níquel como precursor foram submetidas às análises posteriores. Os valores encontrados de tamanho médio de partícula a partir da lei de Scherrer foram 6,5, 3,8 e 3,4 nm para as amostras com proporções molares níquel:agente redutor iguais a 1:4, 1:8 e 1:12, respectivamente. Esta diminuição no tamanho médio das partículas com aumento da quantidade de agente redutor pode estar ocorrendo devido a um maior número de núcleos formados

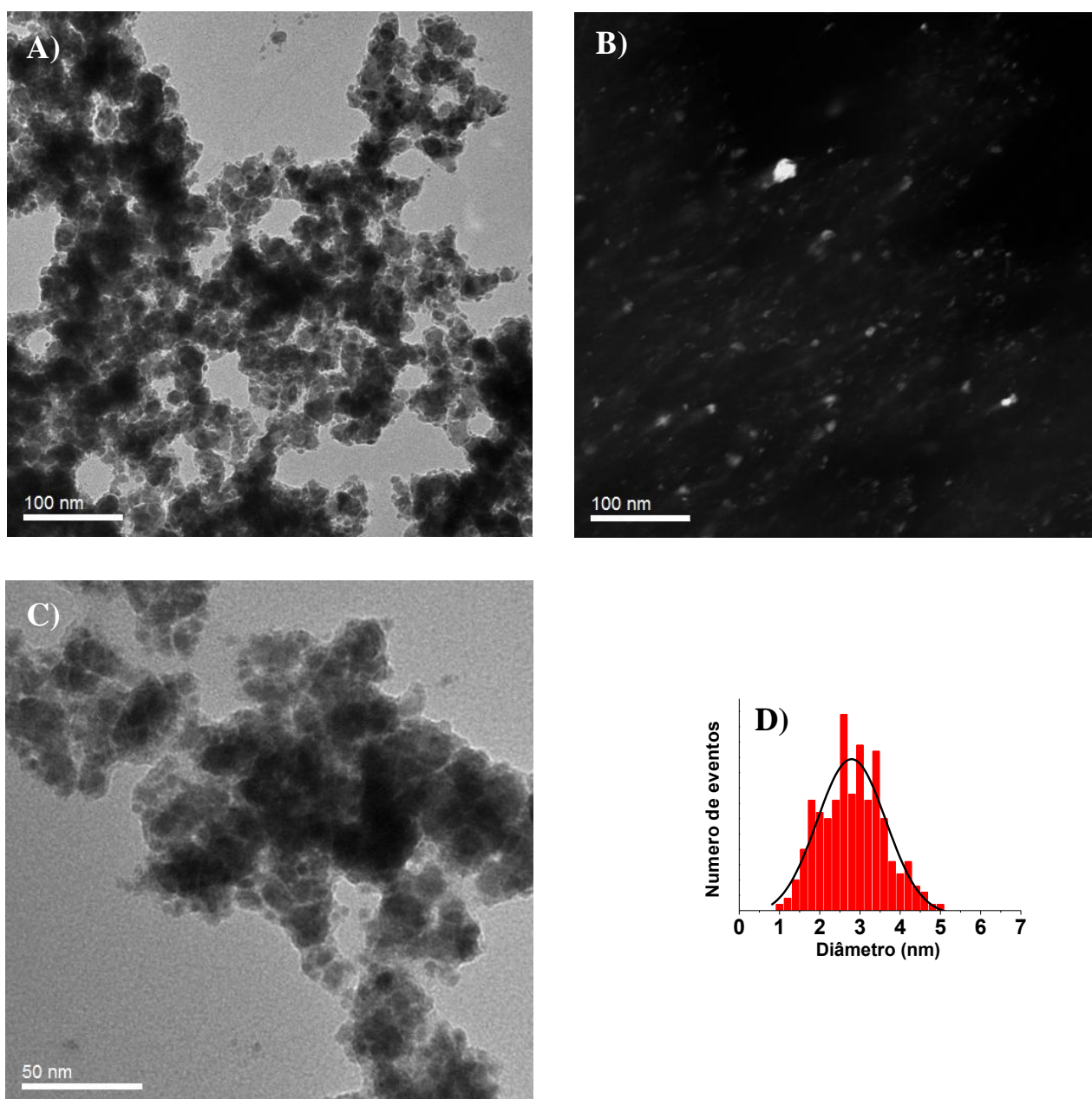
no início da reação, o que faz com que a concentração de  $\text{Ni}^{+2}$  diminua e, conseqüentemente, haja uma curta etapa de crescimento.

Estas amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão. As imagens de campo claro e campo escuro encontram-se nas Figuras 17, 18 e 19 para as amostras que partiram de proporções níquel:redutor iguais a 1:4, 1:8 e 1:12, respectivamente. Nota-se nas imagens de campo claro que estas amostras são constituídas por uma alta quantidade de polímero (regiões de contraste intermediário) e por partículas metálicas nanométricas (regiões de maior contraste). Nas imagens de campo escuro observa-se regiões com elevado brilho, indicando a presença de partículas metálicas cristalinas. Este brilho surge devido à difração do feixe de elétrons que ocorre na presença de planos cristalinos, sendo a imagem feita apenas com estes feixes. A partir destas imagens foram construídos histogramas de distribuição de tamanho, onde verificou-se que o tamanho médio das partículas ficou na faixa de 3,4, 2,8 e 2,2 nm, com um valor de erro na ordem de 0,1 nm, para as proporções níquel:redutor iguais a 1:4, 1:8 e 1:12, respectivamente. Este valores comprovam o fenômeno de diminuição de tamanho com o aumento da proporção de redutor.

Com relação à forma das partículas, sua análise tornou-se dificultada devido à elevada quantidade de passivante presente nas amostras. Entretanto, dados extraídos dos difratogramas podem colaborar para esta finalidade. Ambos os picos referentes aos conjuntos de planos (111) e (200) sofrem deslocamento e alargamento com a diminuição do tamanho médio das partículas. O pico referente aos planos (111) é deslocado para maiores valores de  $2\theta$  com a diminuição do tamanho das partículas (44,5, 44,6 e 44,8), indicando uma diminuição no valor de  $d_{111}$ ; o pico referente aos planos (200) é deslocado para menores valores de  $2\theta$  (51,2, 50,7 e 50,4), com a diminuição do tamanho das partículas indicando um aumento no valor de  $d_{200}$ . Na Tabela 2 encontram-se os valores de  $d_{111}$  e  $d_{200}$ , e de largura a meia altura dos picos correspondentes.

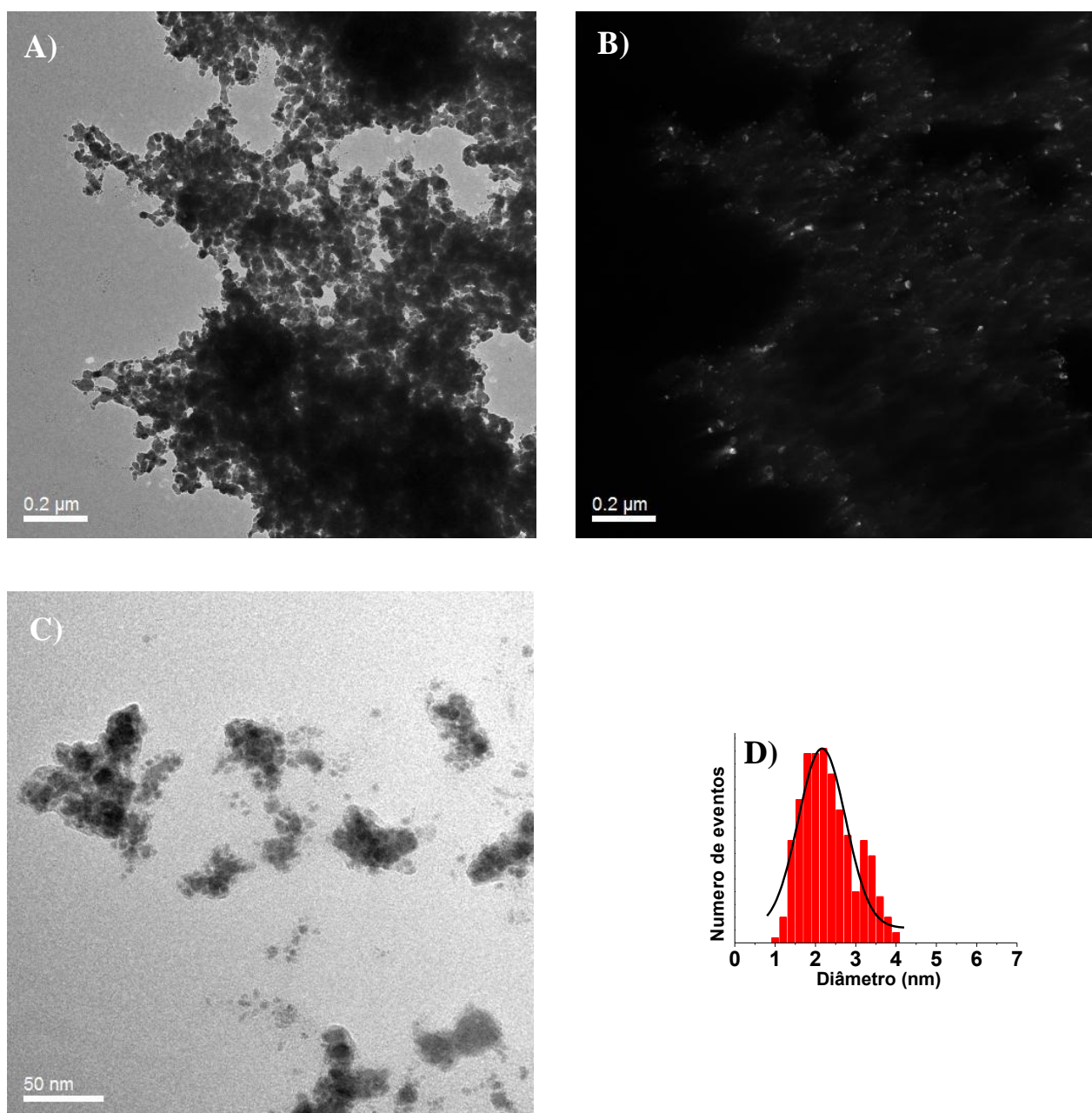


**Figura 17.** (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:4-PVP1:6. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.



**Figura 18.** (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:8-PVP1:6. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.





**Figura 19.** (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:12-PVP1:6. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.

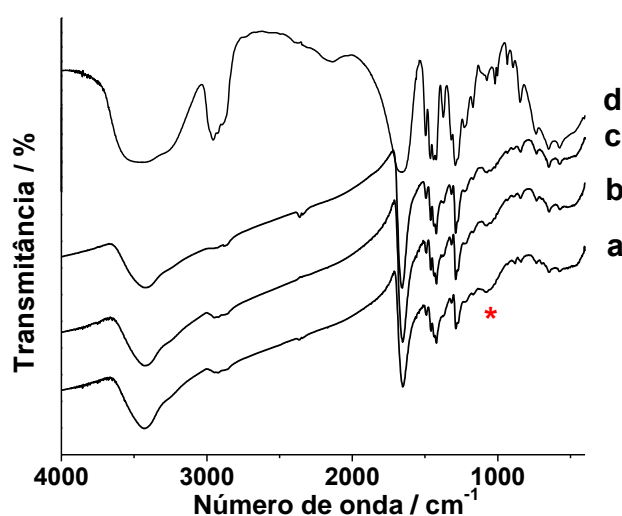


**Tabela 2.** Valores das distâncias interplanares dos picos (111) e (200) ( $d_{111}$  e  $d_{200}$ ) e largura à meia altura dos picos (111) e (200) ( $w_{111}$  e  $w_{200}$ ) para as amostras obtidas com diferentes proporções de agente redutor.

Amostra	$d_{111} / \text{\AA}$	$d_{200} / \text{\AA}$	$w_{111} / \theta$	$w_{200} / \theta$
NiAc-1:4-PVP1:6	2,036	1,785	1,32	1,63
NiAc-1:8-PVP1:6	2,031	1,802	2,29	2,25
NiAc-1:12-PVP1:6	2,023	1,810	2,57	2,47

De acordo com simulações feitas por Winnischofer e col.,<sup>[107]</sup> tanto o deslocamento como o alargamento destes picos podem estar relacionados com partículas contendo poucos átomos e com um elevado número de defeitos, como partículas do tipo decaédricas e icosaédricas. Entretanto, outras análises são necessárias para a real atribuição da forma das partículas, como por exemplo imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR).

Estas amostras foram analisadas por IV-TF e os espectros encontram-se na Figura 20.



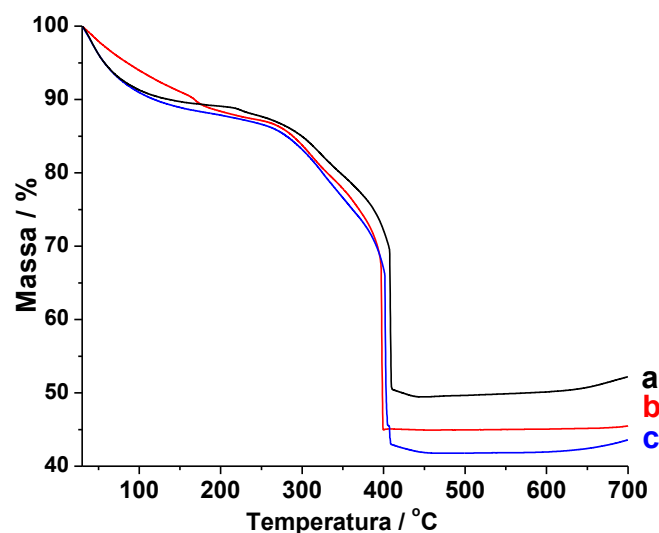
**Figura 20.** Espectros de IV-TF das amostras de nanopartículas com proporções molares Ni:NaBH<sub>4</sub> iguais a 1:4 (a), 1:8 (b), 1:12 (c) e apenas PVP (d).

Em todas as amostras observa-se a presença das bandas relacionadas ao PVP e ao etileno glicol (bandas com asterísco), comprovando a presença destes constituintes nas amostras. Na Tabela 3 estão presentes as atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros de IV-TF das amostras.

**Tabela 3.** Atribuições tentativas das bandas encontradas nos espectros de IV-TF das amostras de nanopartículas com diferentes proporções níquel:redutor.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição/ Tentativa <sup>[108]</sup>
3450	v O-H
2955/2922/2874	v C-H
1656	v C=O
1495/1462/1441/1423	δ C-H anel
1375	δ C-C anel
1290	v C-N amida terciária
1112/1077*	v C-O <sup>[109]</sup>

Para a quantificação dos constituintes nas amostras, estas foram submetidas a análises termogravimétricas em atmosfera de ar sintético. Os dados obtidos encontram-se na Figura 21. Observa-se a presença de dois estágios de perda de massa, o primeiro de 30 a 220 °C, atribuído à liberação de água e etileno glicol presentes nas amostras, e o segundo de 300 a 450 °C, relacionado à degradação do PVP. A partir destas curvas foram encontradas as porcentagens em massa de níquel, passivante, água e etileno glicol presentes nas amostras. Estes valores estão na Tabela 4. Verifica-se um aumento da quantidade de PVP com a diminuição no tamanho médio das partículas. Este fenômeno pode estar relacionado com a área superficial das mesmas, onde uma maior área superficial, devido à diminuição de tamanho, propiciaria uma maior superfície para a incorporação do passivante.



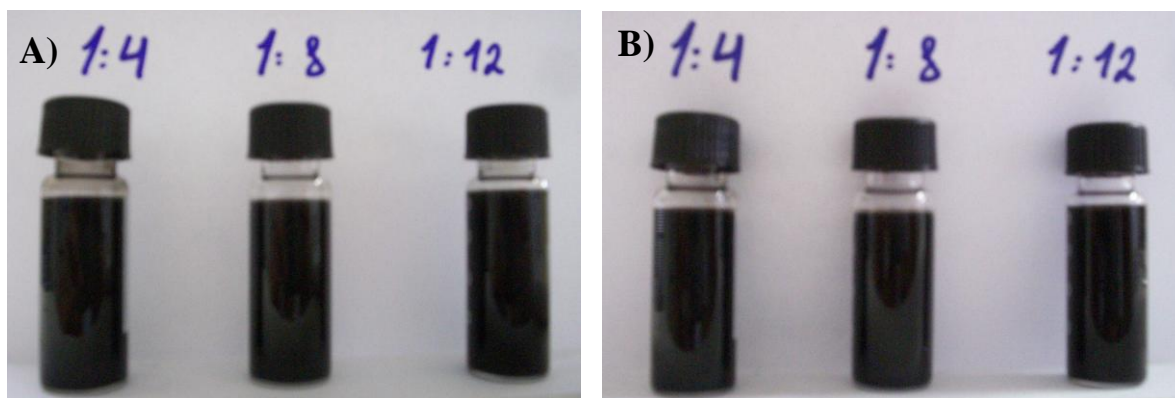
**Figura 21.** Curvas termogravimétricas das amostras de nanopartículas de níquel com proporções molares Ni:NaBH<sub>4</sub> iguais a 1:4 (a), 1:8 (b) e 1:12 (c).

**Tabela 4.** Porcentagens em massa de níquel, passivante, água e etileno glicol presentes nas amostras de nanopartículas de níquel com diferentes proporções níquel:redutor.

Amostra	% H <sub>2</sub> O + etileno glicol	% PVP	% Ni
NiAc-1:4	11,3	39,2	49,5
NiAc-1:8	12,2	42,7	45,1
NiAc-1:12	12,6	45,6	41,8

Foi avaliada a estabilidade de dispersão em etileno glicol destas três amostras. As dispersões foram preparadas utilizando 11 mg de amostra em 4 mL deste solvente e, após preparadas, estas ficaram 10 minutos sob banho de ultrassom. A Figura 22 traz as fotos destas dispersões assim que preparadas e após um período de 4 meses em repouso. Verifica-se que mesmo após um elevado tempo de repouso, as dispersões se mantêm estáveis. Esta estabilidade é conferida pela presença do PVP na superfície das partículas, o qual interage com o solvente, mantendo as partículas dispersas.

Esta característica de dispersabilidade confere a estes materiais vantagens relacionadas a seu armazenamento, manipulação e processamento.

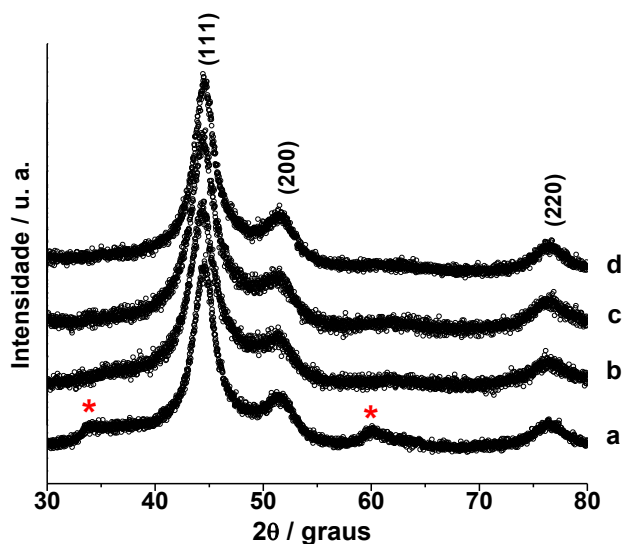


**Figura 22.** Fotos das dispersões coloidais, (A) assim que preparadas e (B) após 4 meses, das amostras preparadas com proporções molares Ni:NaBH<sub>4</sub> iguais a 1:4, 1:8 e 1:12.

#### 4.1.2. Influência do Passivante

Foi avaliada a influência da quantidade de PVP no produto final obtido. Para este estudo foi fixada a proporção molar Ni:NaBH<sub>4</sub> em 1:4. Com exceção da síntese que não foi utilizado PVP, todas as amostras, após refluxo, levaram a dispersões coloidais pretas. Isto indica que quando apenas o etileno glicol está atuando na passivação das partículas, o mesmo não confere ao material a mesma capacidade de dispersabilidade que o PVP propicia. Na Figura 23 encontram-se os difratogramas de raios X das amostras obtidas. Observa-se que independentemente da quantidade de PVP utilizada, todas as amostras de nanopartículas são constituídas de Ni<sub>cfc</sub> e não há variação aparente no tamanho médio das partículas, uma vez que a largura à meia altura dos picos não é alterada significativamente. Nota-se também que a amostra que não possui polímero apresentou

picos atribuídos ao NiO – picos com asterisco–(JCPDS 78-0643), indicando que quando apenas o etileno glicol está presente na superfície das partículas, o mesmo não consegue evitar a oxidação parcial das mesmas.



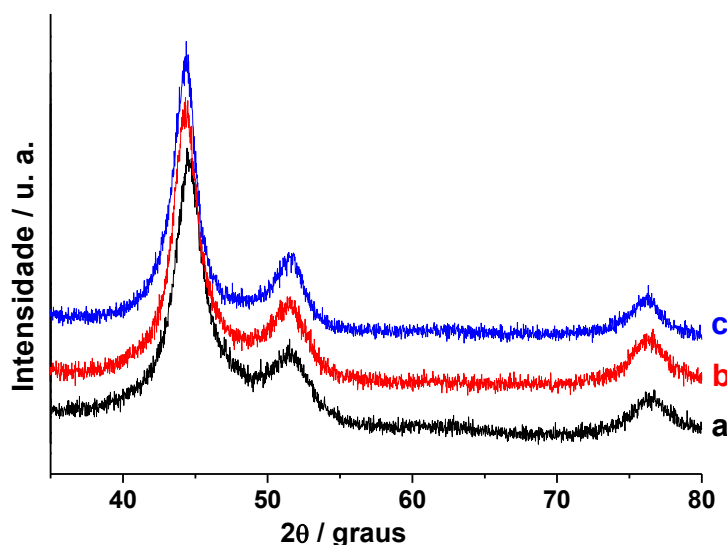
**Figura 23.** Difratomogramas de raios X das amostras de nanopartículas com proporção molar níquel:redutor igual a 1:4 e com diversas proporções mássicas Ni:PVP: sem PVP (a), 1:1 (b), 1:2 (c) e 1:6 (d).

## 4.2. Caracterização das Nanopartículas de Ni<sub>hex</sub>

### 4.2.1. Influência da Temperatura

Após sintetizadas as nanopartículas de Ni<sub>cfc</sub> pelo método poliol, algumas dessas amostras foram tratadas termicamente. A amostra utilizada neste estudo foi a NiAc-1:4-PVP1:6. Na Figura

24 encontram-se os difratogramas de raios X da amostra utilizada para o tratamento térmico e das amostras obtidas após tratamento térmico nas temperaturas de 200 e 250 °C.



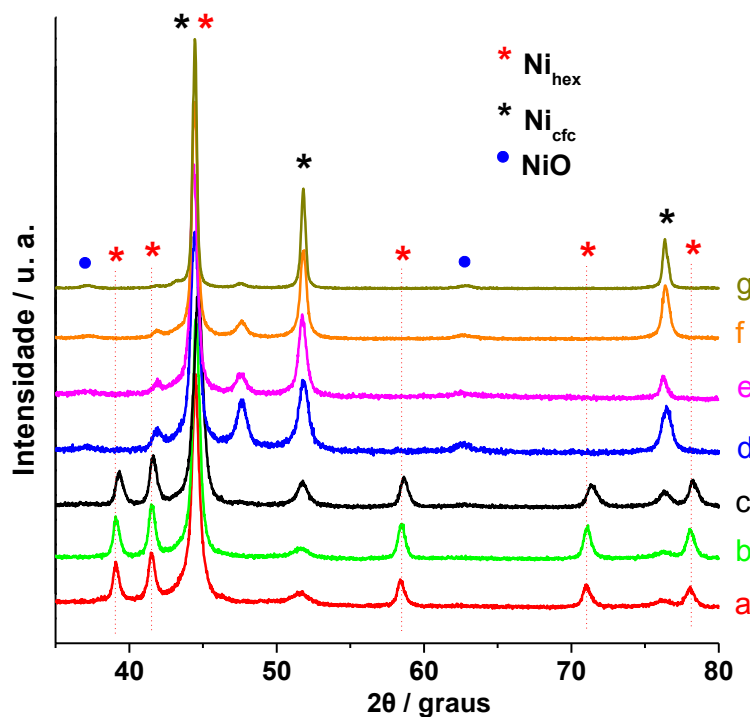
**Figura 24.** Difratogramas de raios X da amostra utilizada para o tratamento térmico (a) e das amostras após este tratamento nas temperaturas de 200 (b) e 250 °C (c).

Nestas temperaturas de tratamento térmico não houve mudança com relação a fase cristalina do material. Foi feita uma deconvolução dos picos referentes aos plano (111) e (200) para estas três amostras. Os valores obtidos para posição e largura a meia alturas destes picos estão na Tabela 5. Nota-se um aumento nos valores de  $d_{111}$  e diminuição nos valores de  $d_{200}$ , bem como um estreitamento dos picos atribuídos a estes planos após os tratamentos térmicos. Este estreitamento dos picos pode estar relacionado com um processo de diminuição de defeitos (*annealing*) e/ou crescimento das partículas. Também seria esperado que houvesse uma mudança nos valores de  $d_{111}$  e  $d_{200}$  em direção dos encontrados para o níquel *bulk* ( $d_{111} = 2,035$  e  $d_{200} = 1,762$ ). Entretanto, o valor de  $d_{111}$  aumenta com relação ao do níquel *bulk*. Este fenômeno também pode estar relacionado com partículas do tipo icosaédricas e decaédricas.<sup>[107]</sup>

**Tabela 5.** Valores das distâncias interplanares dos picos (111) e (200) ( $d_{111}$  e  $d_{200}$ ) e largura à meia altura dos picos (111) e (200) ( $w_{111}$  e  $w_{200}$ ) para as amostras sem tratamento térmico e após tratamento nas temperaturas de 200 e 250 °C.

Amostra	$d_{111} / \text{\AA}$	$d_{200} / \text{\AA}$	$w_{111} / \theta$	$w_{200} / \theta$
Sem tratamento	2,036	1,785	$1,33 \pm 0,01$	$1,60 \pm 0,05$
Tratada a 200 °C	2,043	1,783	$1,10 \pm 0,01$	$1,38 \pm 0,04$
Tratada a 250 °C	2,046	1,777	$0,96 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,03$

Os difratogramas das amostras após tratamento térmico nas temperaturas de 300 a 700 °C estão na Figura 25.

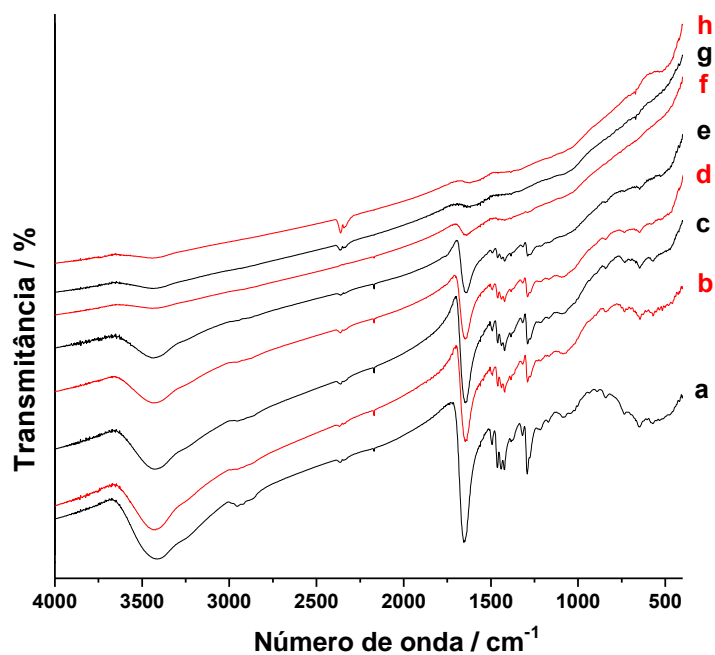


**Figura 25.** Difratogramas de raios X das amostras após tratamento térmico nas temperaturas de 300 (a), 350 (b), 400 (c), 450 (d), 500 (e), 600 (f) e 700 °C (g).

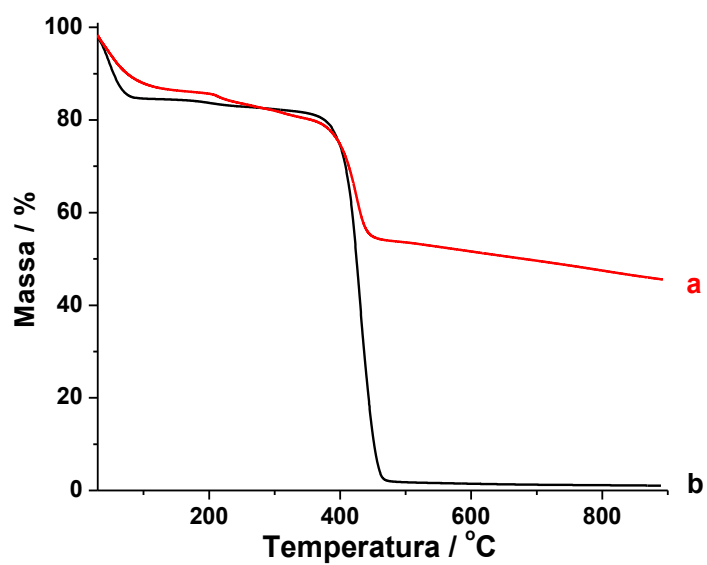
Nestas temperaturas verifica-se que ocorreu um estreitamento dos picos, indicando que houve um crescimento e/ou *annealing* das partículas. Além dos picos atribuídos ao Ni<sub>cfc</sub>, observa-se também a presença dos picos em 39,1 (010), 41,5 (002), 44,5 (011), 58,4 (012), 71 (110) e 78° (103) atribuídos ao Ni<sub>hex</sub> (JCPDS 45-1027). O aparecimento desta fase ocorre porque a partir de 300 °C o sistema possui energia para que ocorra a transição da fase, e a presença do passivante nas partículas provavelmente estabiliza esta fase metaestável. Entretanto, a proporção entre estas fases não é a mesma nas diferentes temperaturas de tratamento. Para avaliar a proporção entre elas, calculou-se a razão entre as intensidades dos picos em 51,7° (atribuído ao Ni<sub>cfc</sub>) e em 41,6° (atribuído ao Ni<sub>hex</sub>). Os valores obtidos foram: 0,27 para a temperatura de 300 °C, 0,20 para 350 °C e 0,55 para 400 °C. Estes valores demonstram que a temperatura de 350 °C levou a maior proporção de Ni<sub>hex</sub> e que a 400 °C houve uma diminuição significativa na proporção desta fase. Já nas temperaturas superiores, os picos atribuídos ao Ni<sub>hex</sub> desaparecem, surgindo picos referentes ao Ni<sub>cfc</sub> e picos em 41,9 e 47,7°, os quais diminuem de intensidade com o aumento da temperatura. Estes últimos picos não são atribuídos a nenhuma das fases níquel metálico ou NiO, e ainda não foram atribuídos.

Estas amostras também foram analisadas por espectroscopia IV-TF (Figura 26). Verifica-se que até 350 °C há a presença das bandas atribuídas ao polímero, indicando que o mesmo foi degradado nas temperaturas superiores. Este fenômeno de degradação é corroborado pelas curvas termogravimétricas coletadas em N<sub>2</sub> da amostra de nanopartículas precursoras (Figura 27), onde observa-se que até 350 °C não se iniciou a degradação do polímero. Os espectros de IV-TF das amostras tratadas a 600 e 700 °C mostraram-se muito semelhantes ao da amostra tratada a 500 °C. Desta forma, há um forte indicativo de que a presença do PVP é essencial para que a fase metaestável não seja convertida a Ni<sub>cfc</sub>.





**Figura 26.** Espectros de IV-TF das amostras sem tratamento térmico (a) e com tratamento térmico nas temperaturas de 200 (b), 250 (c), 300 (d), 350 (e), 400 (f), 450 (g) e 500 °C (h).



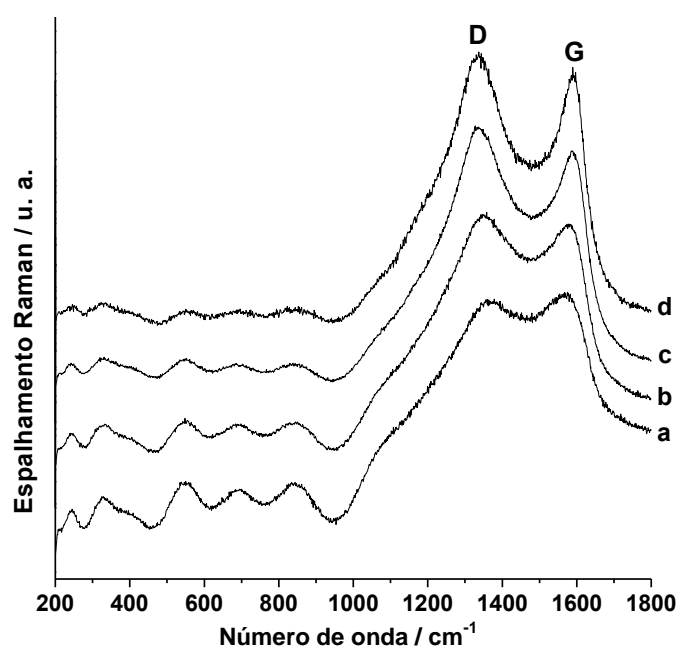
**Figura 27.** Análise termogravimétrica em N<sub>2</sub> da amostra NiAc-1:4-PVP1:6 sem tratamento térmico (a) e do PVP puro (b).

Outro ponto importante observado nos difratogramas é um descolamento para maiores valores de  $2\theta$  ( $\sim 0,24^\circ$ ) dos picos referentes ao  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  para a amostra tratada a  $400^\circ\text{C}$ , comparando-se com as amostras tratadas a  $300$  e  $350^\circ\text{C}$ . Este fenômeno pode estar relacionado com a dopagem de átomos de carbono na estrutura cristalina das partículas, decorrente da degradação do PVP, formando regiões de  $\text{Ni}_3\text{C}$ , o qual possui mesma estrutura cristalina que o  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ .<sup>[62-63, 110]</sup> Goto e col.<sup>[53]</sup> sintetizaram nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  dopado com carbono. A presença de carbono como dopante só foi verificada através de análises de HX-PES (*hard X-ray photoelectron spectroscopy*), a qual tem o mesmo princípio que a técnica de XPS, porém, a energia de excitação é em torno de  $\sim 6$  keV, enquanto que a utilizada na técnica de XPS é  $\sim 1,5$  keV, o que torna esta técnica mais sensível às camadas mais internas do material (7 a 10 nm de profundidade). Esta mesma informação não pode ser obtida por difração de raios X, uma vez que os padrões de difração do  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e do  $\text{Ni}_3\text{C}$  são muito semelhantes.

Com relação aos picos em  $41,9$  e  $47,7^\circ$ , os quais não são atribuídos a nenhuma das fases do níquel metálico, alguns autores também verificaram o aparecimento destes para elevadas temperaturas de síntese ( $> 300^\circ\text{C}$ ).<sup>[42, 53, 63, 111]</sup> Entretanto, há muito conflito na atribuição destes picos, onde alguns destes autores os atribuem a  $\text{Ni}_3\text{C}$  com estrutura cúbica de face centrada e outros à mesma espécie, porém com estrutura hexagonal.

Como houve degradação do polímero a carbono nas temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ , estas amostras foram analisadas por espectroscopia de espalhamento Raman. Este tipo de medida é muito interessante e pode fornecer informações importantes para materiais a base de carbono. Na Figura 28 estão os espectros obtidos com laser de comprimento de onda igual a  $514,5$  nm. Observa-se a presença de duas bandas características de carbono amorfo, a banda D ( $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$ ) e a banda G ( $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ). A banda D é considerada uma banda proibida, manifestando-se quando há quebra da regra de seleção por relaxamento de simetria dos hexágonos de carbono com hibridização  $\text{sp}^2$  do grafite. Desta forma, a intensidade desta banda está relacionada com a quantidade de defeitos que o

material carbonáceo possui. Já a banda G é decorrente dos modos de vibração dos átomos de carbono ao longo da folha de grafite, o que faz com que esta banda seja um indicativo do grau de grafitização do material. Dentro deste contexto, a análise destas bandas permite aferir sobre a estruturação do material a base de carbono. De acordo com os espectros, o aumento da temperatura leva ao estreitamento das bandas D e G, e ao deslocamento da banda D para menores valores de número de onda ( $1365$  para  $1335\text{ cm}^{-1}$ ), e da banda G para maiores valores de número de onda ( $1576$  para  $1588\text{ cm}^{-1}$ ). Segundo Cuesta e col.<sup>[112]</sup>, este fenômeno de estreitamento e deslocamento das bandas D e G indicam a presença de materiais mais grafitizados.



**Figura 28.** Espectros Raman das amostras de nanopartículas de níquel tratadas termicamente nas temperaturas de 400 (a), 500 (b), 600 (c) e 700 °C (d).

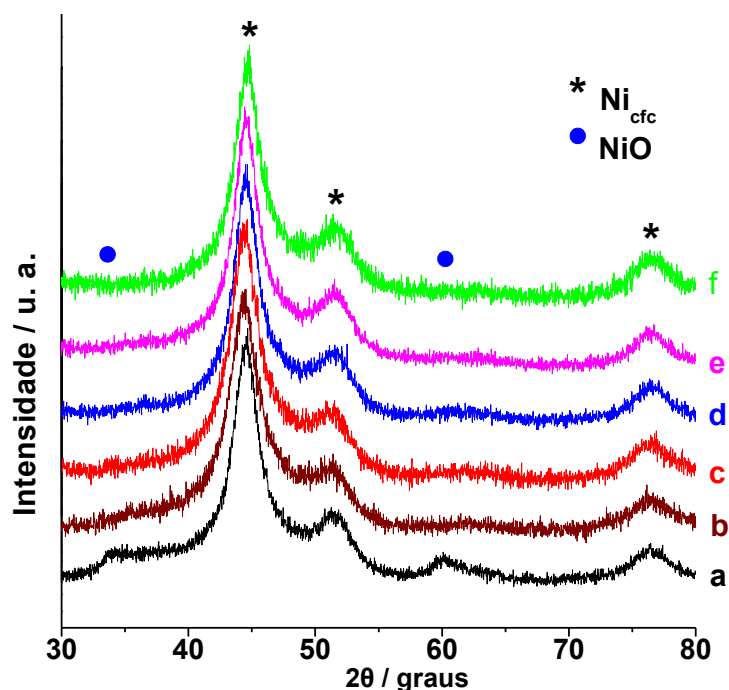
Os resultados apresentados anteriormente demonstram claramente que nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ , uma fase metaestável, podem ser preparadas a partir de tratamento térmico controlado de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  passivadas por PVP em temperaturas em torno de 350 °C. Embora as

amostras sejam constituídas, na verdade, de misturas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ , os resultados demonstram que a proposta é viável, e que amostras praticamente puras de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  podem ser obtidas através de variações no processo, como será discutido a seguir.

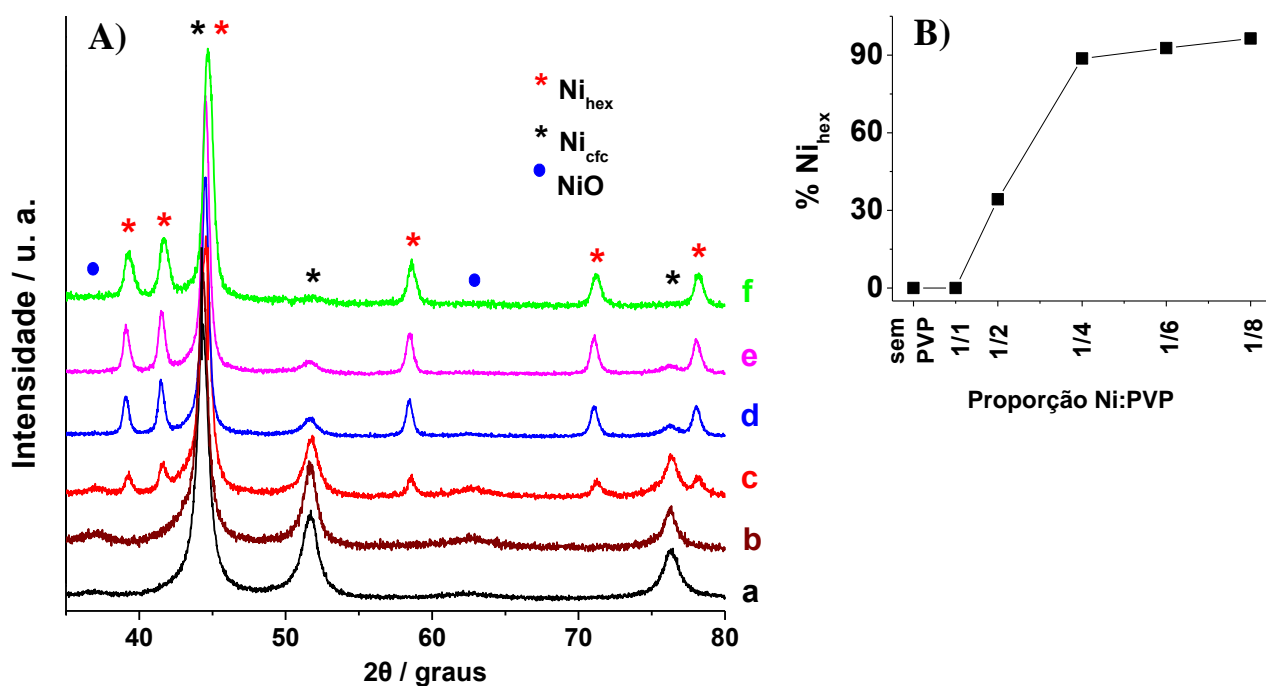
Um outro resultado importante é que em temperaturas superiores a 400 °C, o PVP se decompõe a carbono amorfo, resultando em amostras de nanocompósitos do tipo níquel/carbono e níquel/óxido de níquel/carbono, como será demonstrado no tópico 4.2.6. Estas amostras certamente apresentam propriedades relevantes, cuja compreensão faz parte da continuidade proposta para este trabalho.

#### **4.2.2. Influência do Passivante**

Uma vez verificada a importância da presença do PVP para a estabilização do  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ , foi estudada a influência da quantidade de estabilizante nas nanopartículas para a obtenção desta fase metaestável. Neste estudo a temperatura de 350 °C foi a utilizada para o tratamento térmico (pois foi a que levou a maior proporção de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  com relação ao  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ , e não ocasionou a degradação do estabilizante). As amostras utilizadas para esta finalidade partiram da mesma proporção molar níquel:redutor (1:4) e diferentes proporções mássicas níquel:passivante. Os difratogramas de raios X das amostras antes do tratamento térmico encontram-se na Figura 29. Novamente não se observam mudanças significativas na estrutura cristalina do material e no tamanho médio das partículas, com exceção das amostras que não utilizou PVP. Na Figura 30A estão os difratogramas destas amostras após o tratamento térmico na temperatura de 350 °C.



**Figura 29.** Difratogramas de raios X das amostras de nanopartículas antes do tratamento térmico com proporções mássicas níquel:PVP iguais a: sem PVP (a), 1:1(b), 1:2 (c), 1:4 (d), 1:6 (e) e 1:8 (f).

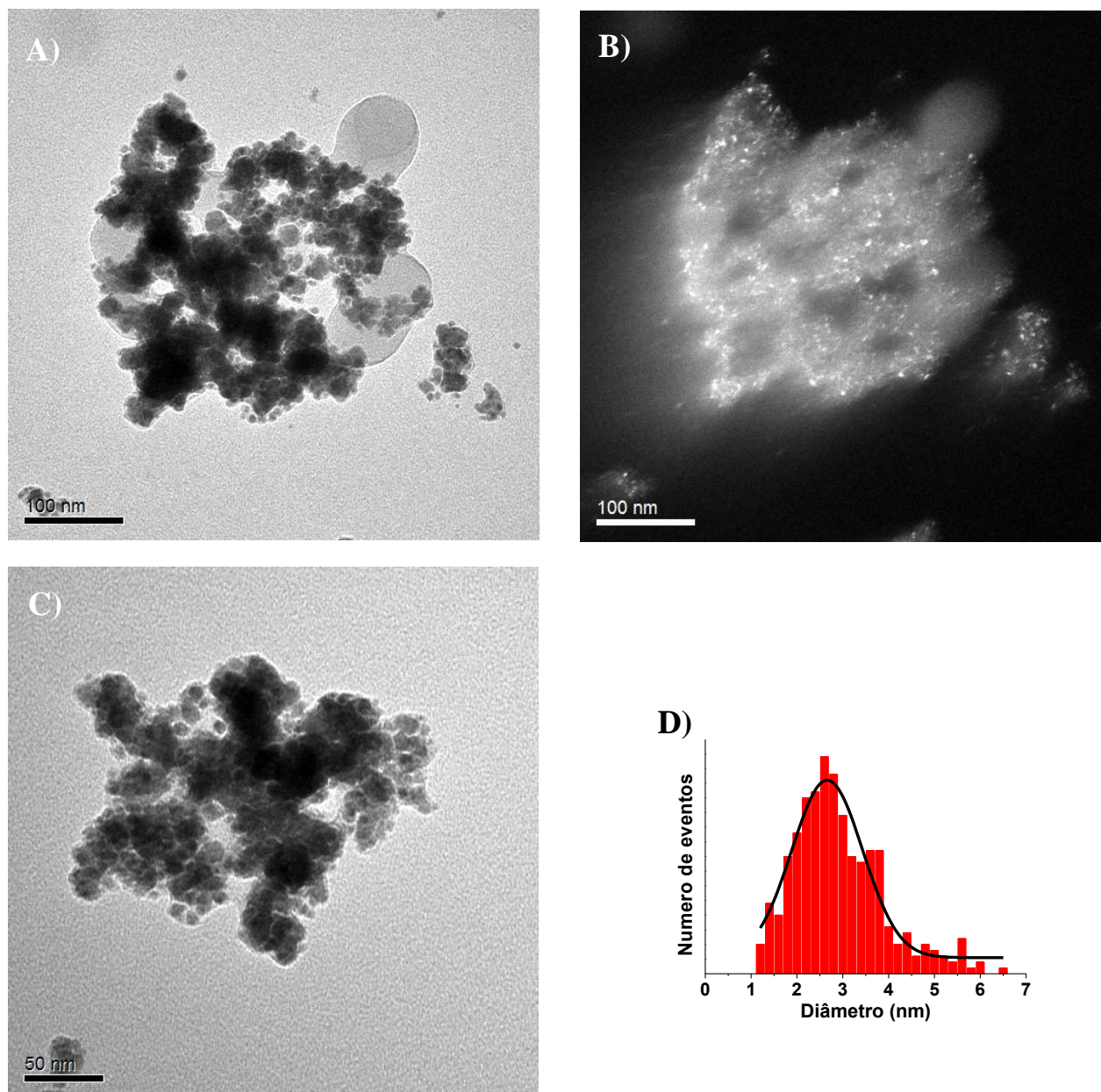


**Figura 30.** (A) Difratogramas de raios X das amostras de nanopartículas após o tratamento térmico a 350 °C com proporções mássicas níquel:PVP iguais a: sem PVP (a), 1:1(b), 1:2 (c), 1:4 (d), 1:6 (e) e 1:8 (f). (B) Relação entre a porcentagem de Ni<sub>hex</sub> e a razão Ni:PVP.

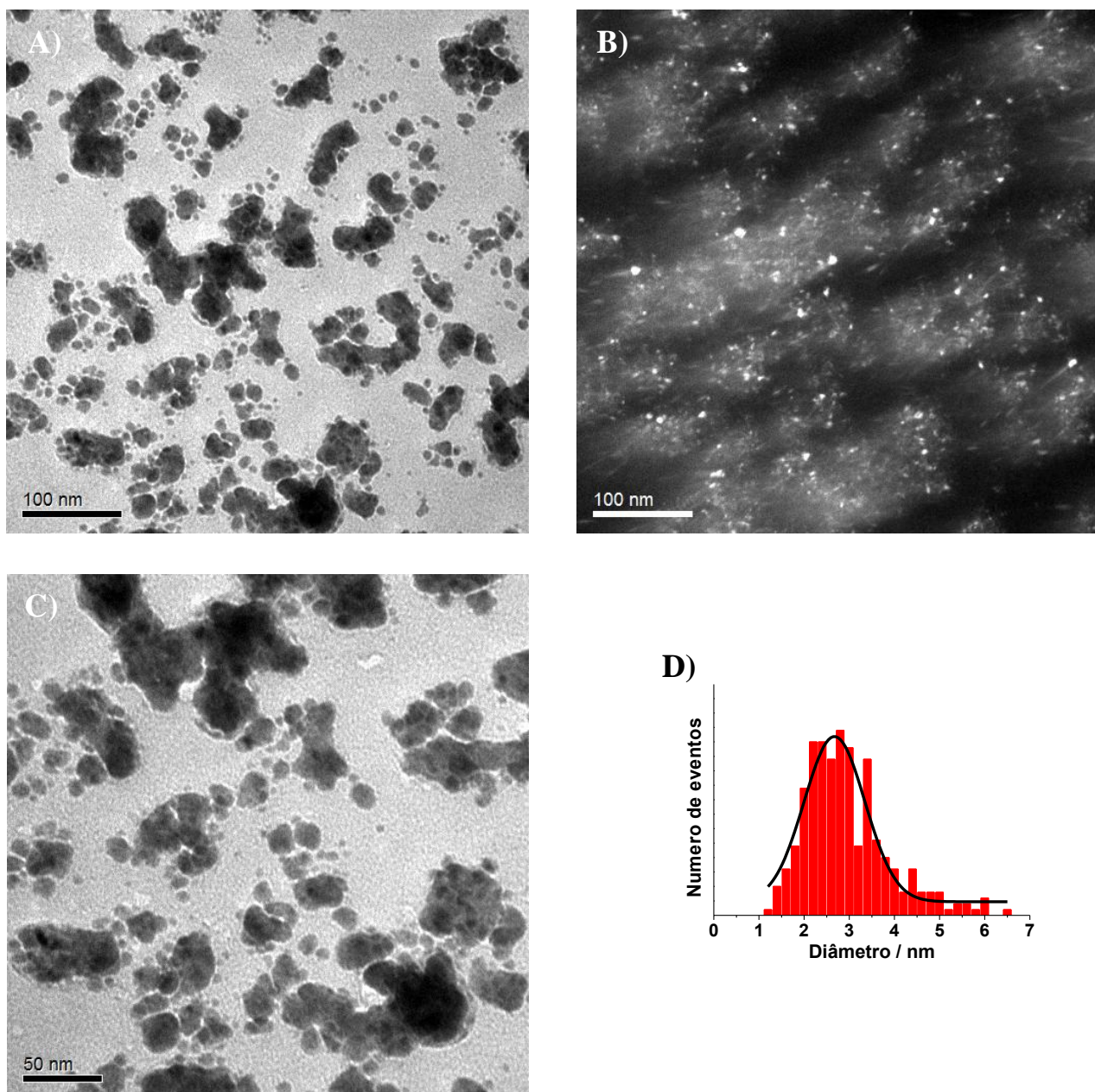
Verifica-se que quanto maior é a quantidade de PVP na amostra, maior é a intensidade dos picos atribuídos ao  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  com relação aos picos do  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ . Este comportamento indica uma maior proporção da fase metaestável para maiores proporções de passivante, de modo que na proporção  $\text{Ni:PVP} = 1:8$  a quantidade de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  é mínima. Foi construído um gráfico de porcentagem de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  pela razão níquel:PVP das amostras precursoras (Figura 30B). Para a construção deste gráfico foi levado em consideração a razão ponderada entre as intensidades dos picos em  $51,7^\circ$  e em  $41,6^\circ$  atribuídos ao  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  e ao  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ , respectivamente. Estes dados confirmam que o PVP atua como estabilizante da fase metaestável, e que sua presença é fundamental para a formação desta fase.

As amostras de nanopartículas com maior e menor proporção níquel:PVP foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão antes e após o tratamento térmico. Nas Figuras 31 e 32 encontram-se as imagens obtidas para as amostras antes do tratamento térmico. Em ambas as amostras observa-se a presença de partículas metálicas cristalinas envoltas de uma camada polimérica. O tamanho médio de partícula para estas duas amostras foi muito semelhante, estando na ordem de  $2,6 \pm 0,1$  nm, para a amostra com proporção mássica níquel:PVP igual a 1:1, e  $2,7 \pm 0,1$  nm, para a amostra com proporção igual a 1:8. Algumas imagens da amostra com maior proporção metal:passivante demonstraram a presença de regiões contendo apenas o polímero, o que não foi verificado na amostra com menor quantidade de passivante. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão destas amostras após o tratamento térmico na temperatura de  $350^\circ\text{C}$  estão nas Figuras 33 e 34. Nota-se que após o tratamento térmico houve um crescimento das partículas para ambas as amostras, acompanhado de um alargamento de distribuição de tamanho. O tamanho médio de partícula para estas amostras foi de  $9,5 \pm 0,2$  nm, para a menor proporção de PVP, e  $8,9 \pm 0,2$  nm, para a maior proporção.

Desta forma, através do controle da temperatura do tratamento térmico e da quantidade de estabilizante presente na amostra, é possível obter-se diferentes proporções entre  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  e  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ .

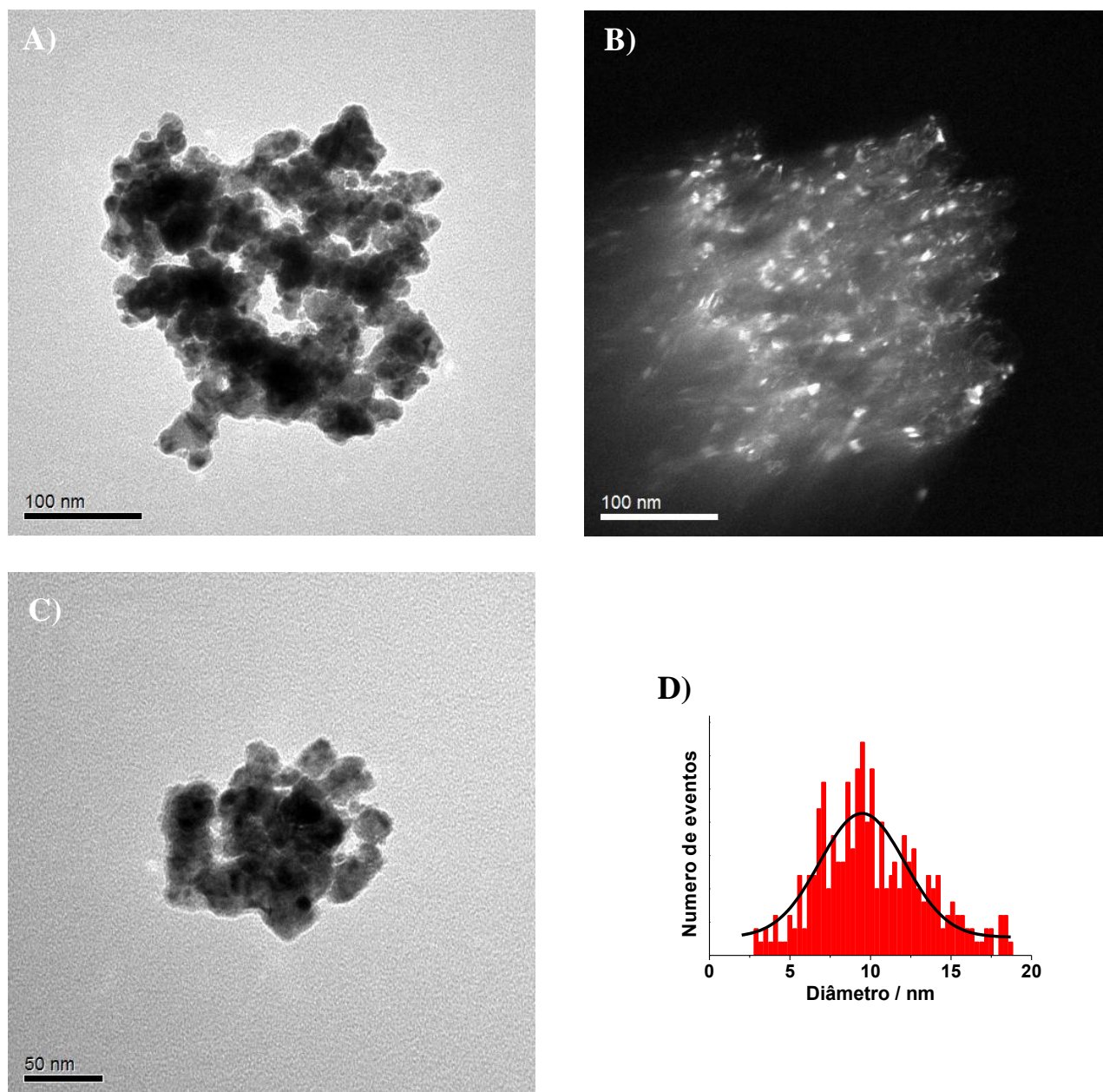


**Figura 31.** (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:4-PVP1:1 antes do tratamento térmico. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.

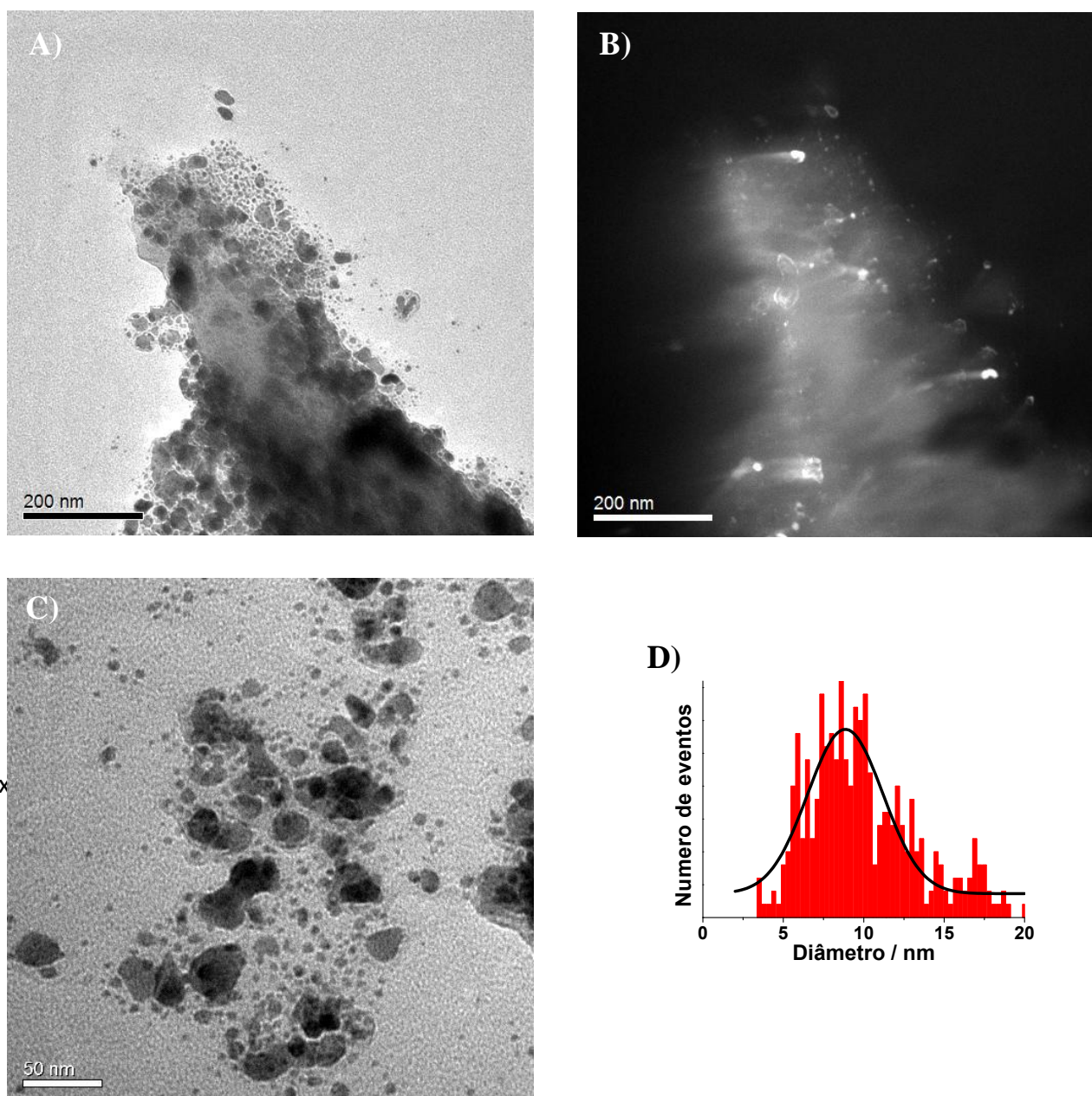


**Figura 32.** (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:4-PVP1:8 antes do tratamento térmico. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.





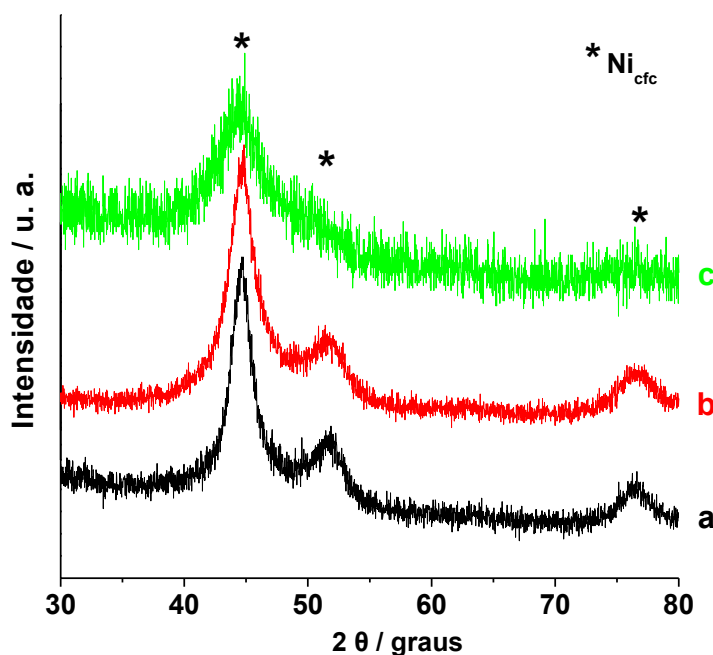
**Figura 33.** (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:4-PVP1:1 após o tratamento térmico a 350 °C. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.



**Figura 34.** (A,C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de campo claro e (B) campo escuro, e (D) histograma de distribuição de tamanhos da amostra NiAc-1:4-PVP1:8 após o tratamento térmico a 350 °C. As imagens de (A) campo claro e (B) campo escuro são da mesma região.

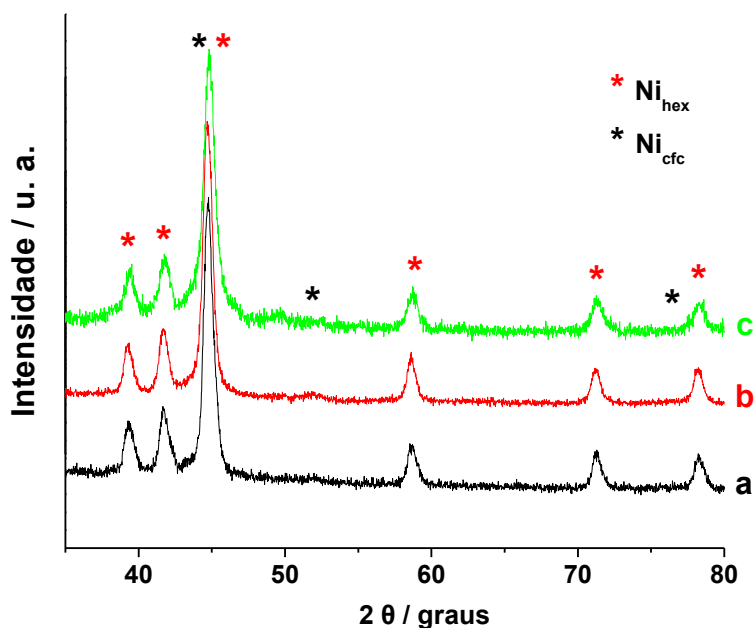
#### 4.2.3. Influência do Tamanho das Partículas Precursoras

Para avaliar a influência do tamanho médio das nanopartículas utilizadas para o tratamento térmico na obtenção da fase metaestável, três amostras de nanopartículas com diferentes proporções molares níquel:redutor foram tratadas termicamente a 350 °C (temperatura que gerou a maior proporção de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ ), as amostras NiAc-1:2-PVP1:8, NiAc-1:4-PVP1:8 e NiAc-1:8-PVP1:8. Os difratogramas destas amostras antes do tratamento térmico encontram-se na Figura 35.



**Figura 35.** Difratogramas de raios X das amostras de nanopartículas preparadas com proporções molares níquel:redutor iguais a 1:2 (a), 1:4 (b) e 1:8 (c).

Novamente verifica-se o fenômeno de diminuição de tamanho com aumento da quantidade de redutor. O tamanho médio das partículas foi estimado pela lei de Scherrer e os valores encontrados foram 7,7 (NiAc-1:2-PVP1:8), 6,7 (NiAc-1:4-PVP1:8) e 4,0 nm (NiAc-1:8-PVP1:8). Na Figura 36 estão os difratogramas destas amostras após o tratamento térmico.

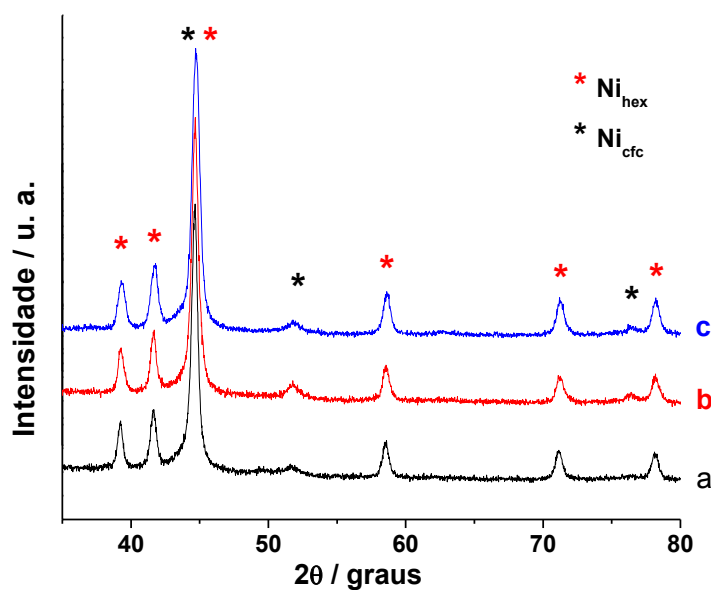


**Figura 36.** Difratomogramas de raios X das amostras de nanopartículas de níquel após o tratamento térmico com proporções molares níquel:redutor iguais a 1:2 (a), 1:4 (b) e 1:8 (c).

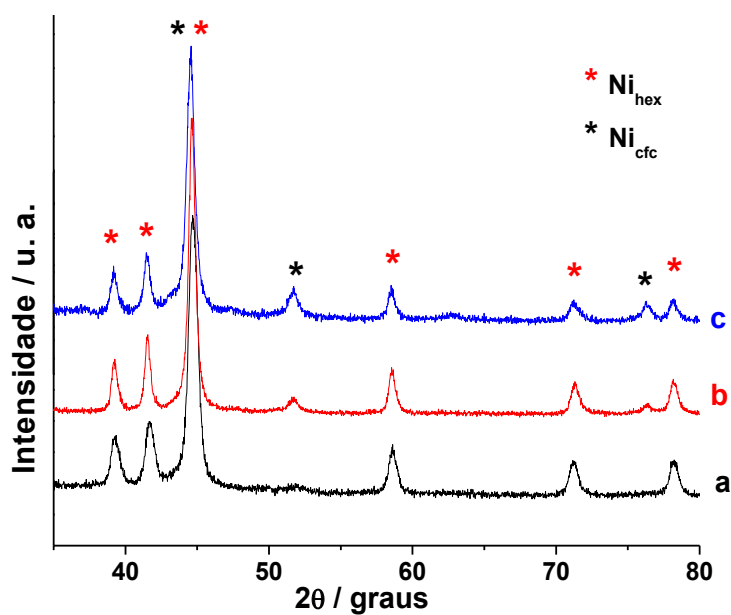
Após o tratamento térmico, observa-se que independentemente do tamanho das partículas precursoras, todas levaram majoritariamente ao  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e a um crescimento de partícula, o que é evidenciado pelo estreitamento dos picos. Desta forma, o tamanho das partículas precursoras, dentro da faixa de tamanho utilizada, não influenciou na proporção da fase metaestável obtida.

#### 4.2.4. Influência do Tempo de Tratamento Térmico para as Temperaturas de 300 e 350 °C

Para este estudo, a amostra NiAc-1:4-PVP1:8 foi tratada termicamente nas temperaturas de 300 e 350 °C por 1, 60 e 180 minutos em atmosfera inerte. Os difratogramas das amostras obtidas após estes tratamentos estão nas Figuras 37 e 38.



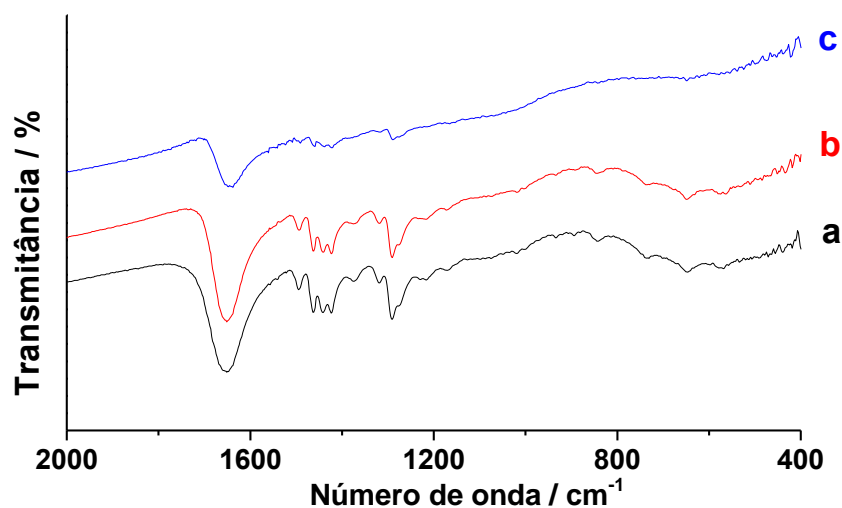
**Figura 37.** Difratomogramas das amostras de nanopartículas de níquel tratadas termicamente a 300 °C por 1 (a), 60 (b) e 180 minutos (c).



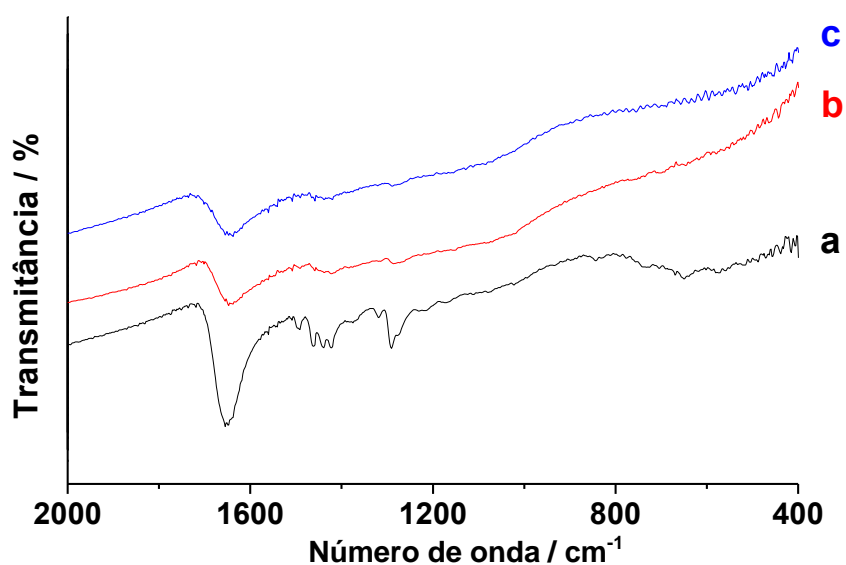
**Figura 38.** Difratomogramas das amostras de nanopartículas de níquel tratadas termicamente a 350 °C por 1 (a), 60 (b) e 180 minutos (c).

Analisando-se as amostras tratadas a 300 °C, verifica-se que o aumento do tempo de tratamento não influenciou significativamente na proporção entre as fases. O mesmo não aconteceu

para as amostras tratadas a 350 °C, onde ocorreu uma diminuição na proporção da fase metaestável, o que é evidenciado pelo aumento de intensidade do pico em 51,7°, atribuído ao Ni<sub>cfc</sub>, comparando-se com os picos atribuídos ao Ni<sub>hex</sub>. Para explicar este comportamento, as amostras obtidas foram analisadas por IV-TF (Figuras 39 e 40).



**Figura 39.** Espectros de IV-TF das amostras de nanopartículas tratadas termicamente na temperatura de 300 °C por 1 (a), 60 (b) e 180 minutos (c).

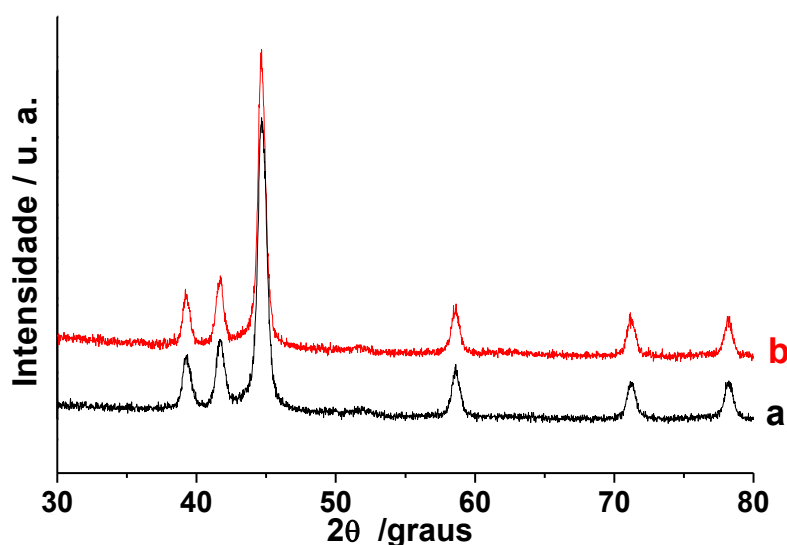


**Figura 40.** Espectros de IV-TF das amostras de nanopartículas tratadas termicamente na temperatura de 350 °C por 1 (a), 60 (b) e 180 minutos (c).

Na temperatura de 300 °C observa-se a presença das bandas atribuídas ao PVP, indicando que ele não foi degradado mesmo quando utilizado maiores tempos de tratamento térmico. Já na temperatura de 350 °C, as principais bandas do polímero desaparecem em patamares maiores que 1 minuto. Logo, a diminuição da proporção de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  quando utilizado patamares maiores que 1 minuto a 350 °C está relacionada à degradação do PVP, confirmando a importância do mesmo para a obtenção da fase metaestável.

#### 4.2.5. Estabilidade da Fase Metaestável nas Condições Ambientais

Foi avaliada a estabilidade nas condições ambientais da amostra  $\text{NiAc-1:4-PVP1:8}$  tratada termicamente a 350 °C por 1 minuto, a qual gerou majoritariamente nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ . Para este fim, a amostra foi analisada por DRX assim que obtida e após 7 meses, sendo acondicionada ao ar neste período (Figura 41).



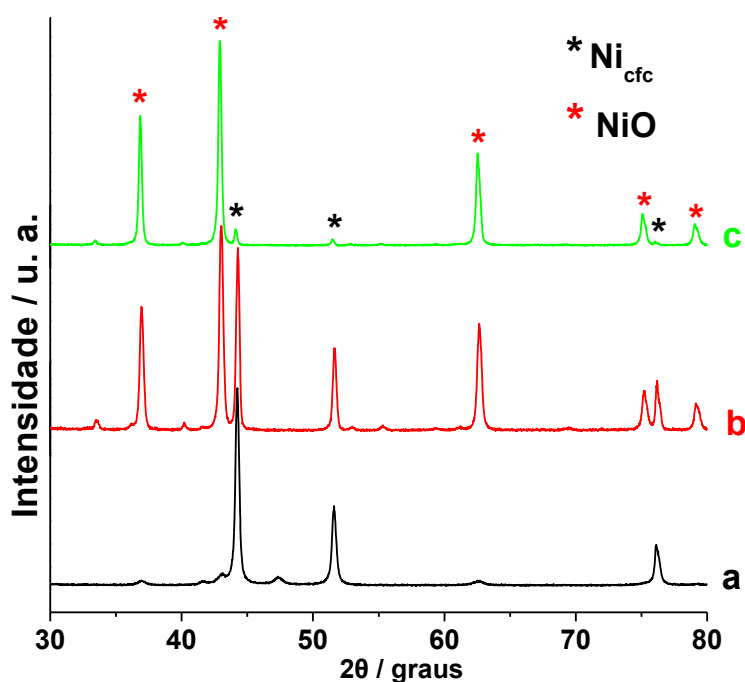
**Figura 41.** Difratomogramas de raios X da amostra de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  assim que sintetizada (a) e após 7 meses nas condições ambientais (b).



Observa-se que mesmo após 7 meses de sua obtenção, a amostra não apresentou mudanças na proporção entre as fases, comprovando a alta estabilidade conferida às amostras obtidas por esta rota.

#### 4.2.6. Influência do Tempo de Tratamento Térmico para a Temperatura de 700 °C

Com o objetivo de produzir nanocompósitos envolvendo níquel metálico, óxido de níquel e carbono, a amostra NiAc-1:4-PVP1:6 foi tratada termicamente a 700 °C por 1, 70 e 180 minutos em atmosfera de argônio com baixa pureza (contendo, portanto, traços de O<sub>2</sub>). Os difratogramas de raios X das amostras obtidas estão na Figura 42.

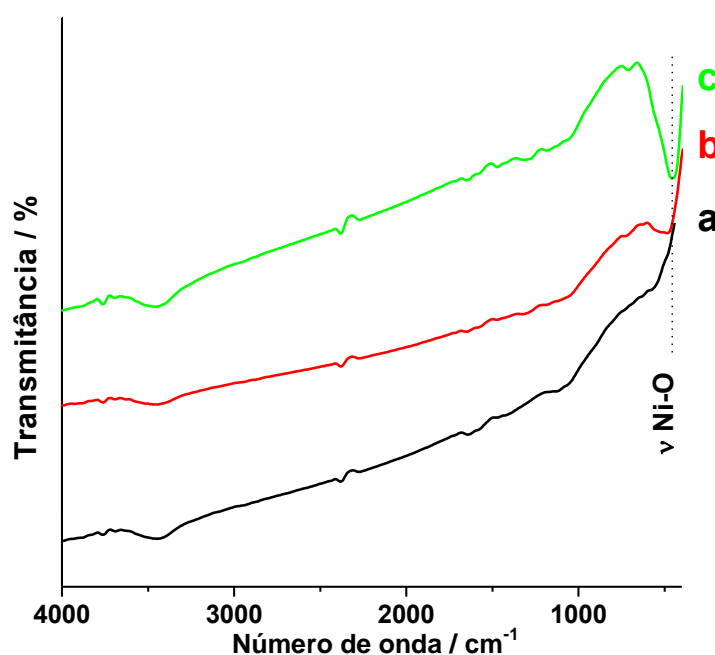


**Figura 42.** Difratogramas de raios X das amostras de nanopartículas de níquel tratadas termicamente a 700 °C por 1 (a), 70 (b) e 180 minutos (c) em atmosfera de argônio impuro.



Verifica-se que maiores tempos de tratamento térmico levam à produção de óxido de níquel, sendo que com 70 minutos a proporção Ni/NiO é em torno de 1:1, com base nas intensidades dos picos 100 % de cada espécie, e para 180 minutos de tratamento obteve-se majoritariamente NiO. Os picos em 37 (111), 43 (200), 62,7 (220), 75,3 (311) e 79,3 (222) observados nos difratogramas são referentes a óxido de níquel com estrutura cúbica de face centrada. O óxido formado apresentou coloração verde claro, indicando a produção de óxido de níquel conhecido como estequiométrico.<sup>[113]</sup>

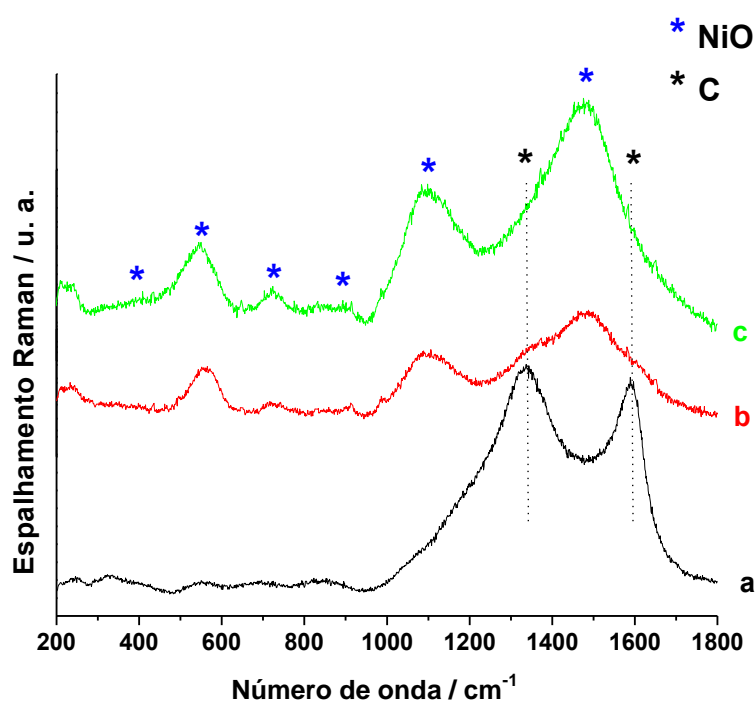
Estas amostras também foram analisadas por IV-TF (Figura 43), onde a intensificação da banda em  $452\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento Ni—O, corrobora a oxidação do metal.



**Figura 43.** Espectros de IV-TF das amostras de nanopartículas tratadas termicamente a 700 °C por 1 (a), 70 (b) e 180 minutos (c).

Para obter informações a respeito da oxidação do carbono, estas amostras foram analisadas por espectroscopia Raman (Figura 44). Nota-se que o aumento do tempo de tratamento, além de levar a uma intensificação das bandas atribuídas ao NiO, levou à uma diminuição das intensidades

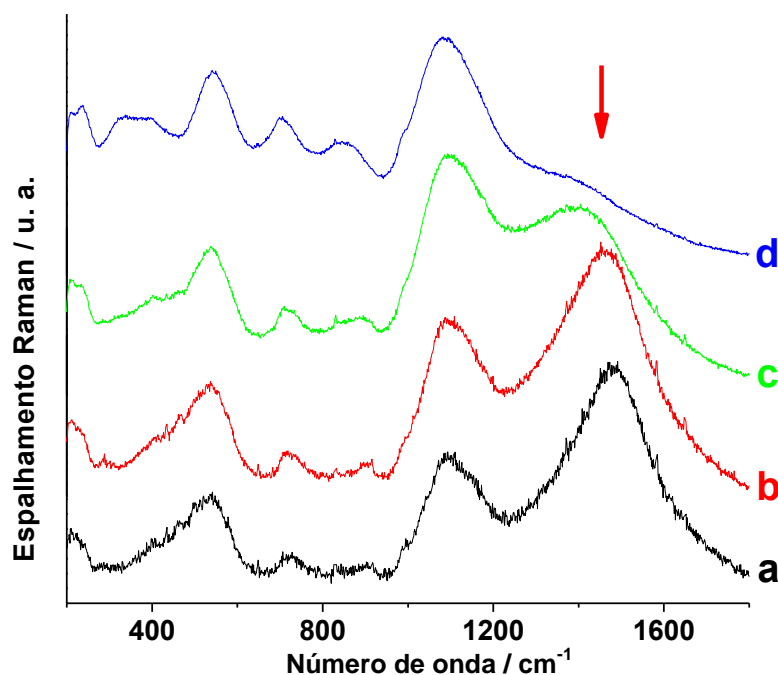
das bandas atribuídas ao carbono (banda D e G), indicando que este é consumido para maiores tempos de tratamento. Entretanto, verifica-se que nem todo o carbono foi consumido no tempo de tratamento igual a 70 minutos, uma vez que as bandas D e G estão presentes no espectro desta amostra. As bandas observadas em 405, 546, 725, 905, 1095 e 1482  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos fônons TO (transversal óptico) e LO (longitudinal óptico) e aos fônons acoplados 2TO, TO + LO, 2LO e 2M (2 magnons), respectivamente.<sup>[114]</sup> Esta última banda é característica de materiais antiferromagnéticos, ou seja, materiais que possuem um ordenamento de spins antiparalelos.



**Figura 44.** Espectros Raman das amostras de nanopartículas de níquel tratadas termicamente a 700 °C por 1 (a), 70 (b) e 180 minutos (c).

Desta forma, o tratamento térmico na temperatura de 700 °C na presença de oxigênio levou a compósitos do tipo Ni/C, Ni/NiO/C e NiO/Ni para tempos de tratamento térmico iguais a 1, 70 e 180 minutos, respectivamente.

A amostra de nanopartículas tratada termicamente por 180 minutos também foi analisada por espectroscopia Raman utilizando diferentes potências de laser (Figura 45).



**Figura 45.** Espectros Raman da amostra de NiO obtida após tratamento térmico a 700 °C por 180 minutos. Variação da potência do laser em 0,1 (a), 0,25 (b), 2,5 (c) e 5 mW (d).

Este estudo demonstrou que a banda 2M é influenciada pela potência do laser, a qual provavelmente acarreta o aquecimento da amostra. Este mesmo fenômeno foi observado para Dietz e col.<sup>[115]</sup> quando analisaram NiO através de espectroscopia Raman. Os autores verificaram que o aumento da temperatura em que era feita a medida levava a uma diminuição da intensidade desta banda, de modo que acima da temperatura de Néel (523 K), esta banda desaparecia por completa. Isto ocorreu porque o aumento da temperatura faz com que haja uma distorção no retículo cristalino das partículas, levando a uma transição de comportamento magnético, acima da temperatura de Néel, de antiferromagnético a paramagnético. Também foi verificado que as bandas

correspondentes a fônons não possuem a mesma dependência da temperatura que a banda relacionada a magnons.<sup>[115]</sup>

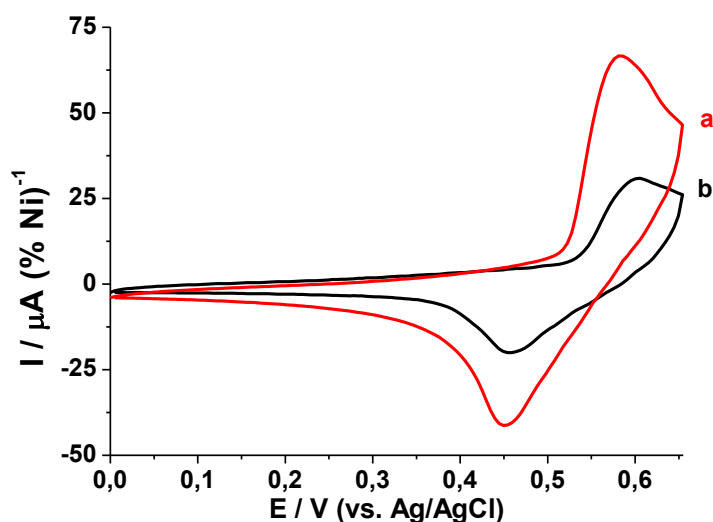
#### **4.3. Estudo do Comportamento Eletroquímico em Meio Alcalino de Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC) Modificado com Nanopartículas de Ni<sub>cf</sub>**

Foi estudado o comportamento eletroquímico de EPC's modificados com uma das amostras de nanopartículas de níquel sintetizada pelo método poliol. A amostra utilizada foi a NiAc-1:4-PVP1:6, com tamanho médio de partícula igual a 3,4 nm. Os parâmetros estudados estão listados nos próximos tópicos.

##### **4.3.1. Efeito da Presença do Passivante**

Como a presença do estabilizante nas nanopartículas pode influenciar a formação dos compostos Ni(OH)<sub>2</sub> e NiOOH, a influência do mesmo foi verificada através do comportamento voltamétrico de EPC's modificados com uma amostra de nanopartículas com PVP e outra amostra preparada nas mesmas condições, porém na ausência deste estabilizante. As porcentagens de nanopartículas, nujol e grafite utilizadas para ambos os eletrodos foram 10, 30 e 60 %, respectivamente. Os ciclovoltamogramas característicos destes EPC's obtidos em solução aquosa de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> (+ NaCl 0,99 mol L<sup>-1</sup>) a 50 mV s<sup>-1</sup> encontram-se na Figura 46. As intensidades

de corrente foram normalizadas pela porcentagem de metal em cada amostra, onde a amostra com PVP possui cerca de 50 % em massa de metal e a amostra sem PVP aproximadamente 77 %.

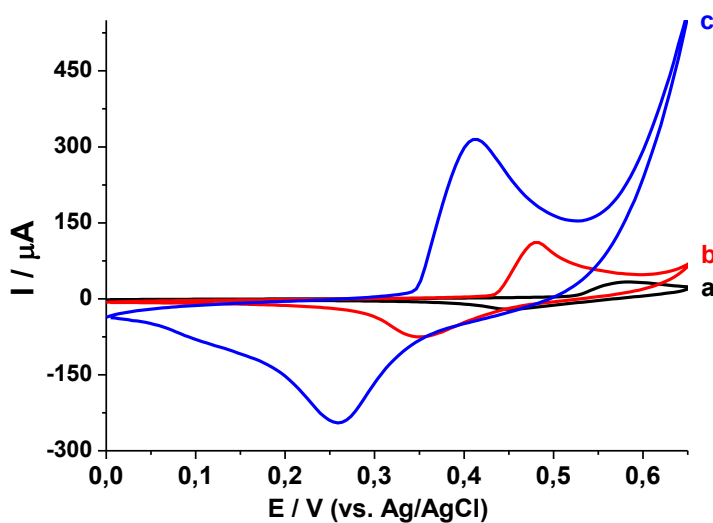


**Figura 46.** Ciclovoltamogramas dos EPC's modificados com nanopartículas de níquel passivadas por PVP (a) e sem PVP (b) obtidos em NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> (+ NaCl 0,99 mol L<sup>-1</sup>).

Ambas as amostras apresentaram o par redox Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH, indicando que o polímero não impede a formação destes compostos. Entretanto, a amostra de nanopartículas sem PVP levou a picos menos intensos, o que pode estar relacionado com uma menor quantidade de hidróxido formado na superfície deste eletrodo, consequência de uma perda de área superficial devido ao coalescimento das nanopartículas durante a construção do eletrodo, uma vez que para isto a pasta de carbono é submetida à maceração. O mesmo não ocorreu com a amostra de nanopartículas com PVP, onde a presença do passivante pode ter evitado este fenômeno. Entretanto, estudos mais aprofundados são necessários para verificar se estas mudanças de perfil estão relacionadas com diferentes quantidades de Ni(OH)<sub>2</sub> formado sobre os eletrodos ou se as espécies de hidróxido obtidas possuem diferentes características estruturais. Como a amostra que utilizou PVP levou a picos mais intensos, esta foi a escolhida para os próximos estudos.

### 4.3.2. Influência da Concentração de NaOH

Uma vez que as hidroxilas participam da formação do  $\text{Ni(OH)}_2$ , o EPC modificado foi analisado em diferentes concentrações de NaOH. As concentrações utilizadas foram: 0,01 (+ NaCl 0,99 mol L<sup>-1</sup>); 0,1 (+ NaCl 0,9 mol L<sup>-1</sup>); e 1 mol L<sup>-1</sup>. O NaCl foi utilizado como eletrólito de suporte para manter a mesma força iônica nas três soluções. Para cada medida foi renovada a pasta modificadora do eletrodo a fim de estudar a formação do  $\text{Ni(OH)}_2$  nas diferentes concentrações de NaOH. Os ciclovoltagemogramas característicos dos EPC's nestes eletrólitos a 50 mV s<sup>-1</sup> estão apresentados na Figura 47.



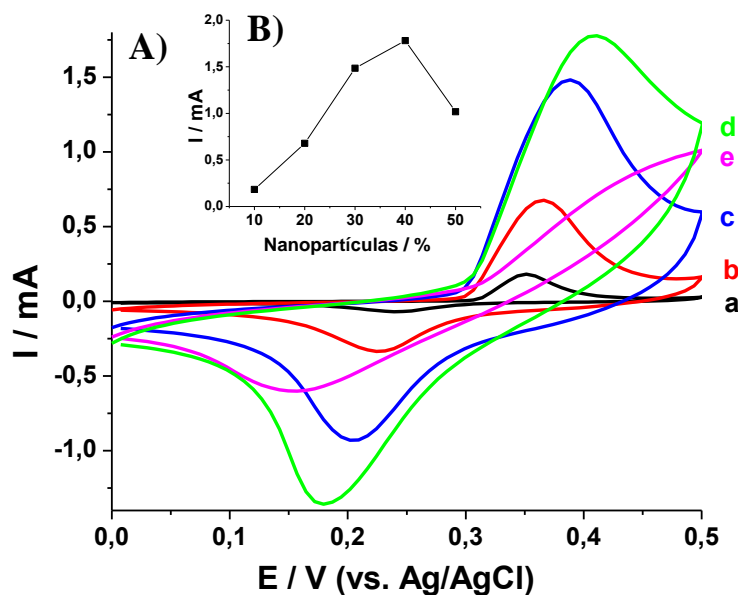
**Figura 47.** Ciclovoltagemogramas dos EPC's modificados analisados nas seguintes concentrações de NaOH: 0,01 (+ NaCl 0,99 mol L<sup>-1</sup>) (a), 0,1 (+ NaCl 0,9 mol L<sup>-1</sup>) (b) e 1 mol L<sup>-1</sup> (c).

Observa-se que maiores concentrações de OH<sup>-</sup> levaram a um aumento significativo nas intensidades de corrente e a um deslocamento do perfil para menores valores de potencial. A intensificação dos picos de corrente ocorre porque maiores concentrações de OH<sup>-</sup> geram uma maior quantidade de  $\text{Ni(OH)}_2$  e possibilitam que um maior número de sítios ativos participem da reação

redox. Com relação ao deslocamento de potencial de pico para valores menos energéticos, este fenômeno é previsto pela equação de Nernst, a qual relaciona o potencial de pico com o pH do sistema. Estes mesmos fenômenos foram verificados por outros autores.<sup>[83]</sup> Sendo assim, a maior concentração avaliada de  $\text{OH}^-$  foi a utilizada nos estudos posteriores.

#### **4.3.3. Composição da Pasta**

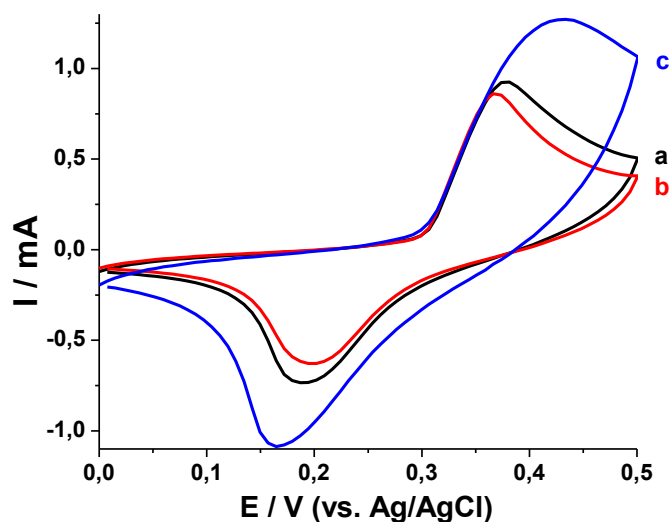
Como um dos objetivos deste trabalho é a aplicação do material em questão como sensor eletroquímico na detecção de glicerol, foram otimizadas as quantidades em massa de nanopartículas, nujol e grafite na pasta a fim de se obter a maior quantidade de sítios ativos na superfície do eletrodo. Primeiramente avaliou-se a proporção níquel/grafite, mantendo-se a quantidade de Nujol fixa em 30 %. Os resultados estão na Figura 48. Com exceção da pasta que utilizou 50 % de nanopartículas, nota-se que o aumento da quantidade das mesmas levou a picos mais intensos, o que é consequência da maior quantidade  $\text{Ni(OH)}_2$  formado no eletrodo. O mesmo não ocorreu na pasta de 50 % devido à baixa quantidade de grafite (20 %), que levou a uma maior resistividade da mesma e, conseqüentemente, a picos menos intensos e deslocados. A espessura da camada de  $\text{Ni(OH)}_2$  formado sobre o eletrodo também pode estar envolvida neste comportamento, pois se a quantidade de hidróxido formado for elevada, o desempenho do eletrodo pode ser prejudicado, pois haveria uma perda da condutividade da pasta, uma vez que o  $\text{Ni(OH)}_2$  possui uma baixa condutividade elétrica e iônica.<sup>[116]</sup> O gráfico construído com base nas correntes de pico anódico dos EPC's contendo diversas quantidades de nanopartículas encontra-se na Figura 48B. Com base nestes resultados, a quantidade de nanopartículas utilizada para os próximos estudos foi de 30 %, por apresentar maior razão corrente de pico/porcentagem de modificador.



**Figura 48.** (A) Ciclovoltamogramas dos EPC's modificados contendo diferentes porcentagens de nanopartículas/grafite: 10/60 (a), 20/50 (b), 30/40 (c), 40/30 (d) e 50/20 (e). (B) Gráfico de intensidade de corrente de pico anódico por porcentagem de modificador no eletrodo.

Também foi avaliada a quantidade de óleo mineral na preparação da pasta a fim de se aprimorar a consistência da mesma. Assim, mantendo-se a quantidade de nanopartículas em 30 %, as porcentagens de nujol/grafite utilizadas foram 30/40, 20/50 e 10/60. Os ciclovoltamogramas destes EPC's são apresentados na Figura 49. Com relação às pastas contendo 20 e 30 % de aglutinante, as diferenças observadas nas intensidades de corrente podem ter surgido devido a diferenças na homogeneidade das mesmas. Já para a pasta contendo 10 % de aglutinante, nota-se um perfil mais resistivo, uma vez que os picos estão deslocados, e com maiores intensidade de corrente. Isto pode ter ocorrido porque a baixa quantidade de nujol na pasta pode estar levando a espaços não preenchidos e a uma maior penetração do eletrólito na pasta. Desta forma, a quantidade de nujol escolhida para os próximos estudos foi de 20 %, pois propiciou uma pasta com melhor consistência e não levou a mudanças no perfil voltamétrico.

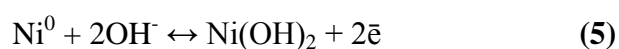


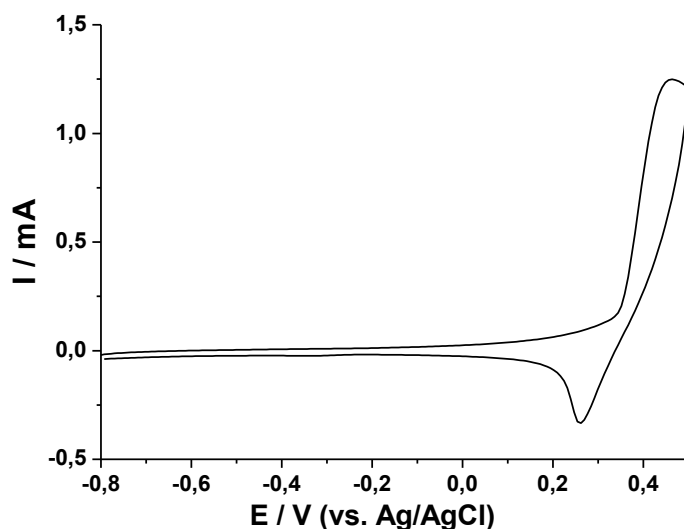


**Figura 49.** Ciclovoltamogramas dos EPC's modificados contendo diferentes porcentagens de nujol/grafite: 30/40 (a). 20/50 (b) e 10/60 (c).

#### 4.3.4. Intervalo de Potencial

Com o intuito de melhor entender como ocorre a formação do  $\text{Ni(OH)}_2$  na superfície do eletrodo, o EPC modificado com as nanopartículas (30, 20 e 50 % de nanopartículas, nujol e grafite, respectivamente) foi ciclado em uma solução de  $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , previamente borbulhada com argônio, em atmosfera deste gás inerte. Esta medida foi feita a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em um intervalo de potencial de -0,8 a 0,5 V. O 1º ciclovoltamograma obtido encontra-se na Figura 50. Observa-se que não há evidências da formação do  $\text{Ni(OH)}_2$ , uma vez que não se observa nenhum pico no intervalo de -0.8 a 0 V (Equação 5).



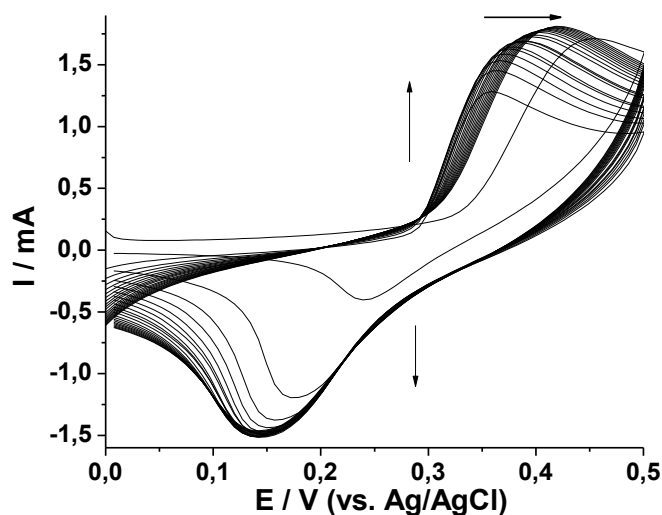


**Figura 50.** 1º ciclo voltamograma obtido na faixa de potencial de -0,8 a 0,5 V para o EPC modificado (30, 20 e 50 % de nanopartículas, nujol e grafite, respectivamente) em solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>.

Medway e col.<sup>[117]</sup> relataram que a imersão de um eletrodo de níquel metálico em solução de KOH 1 mol L<sup>-1</sup> em potencial de circuito aberto leva à formação espontânea e instantânea de hidróxido de níquel na superfície do eletrodo, impossibilitando o aparecimento do par redox Ni<sup>0</sup>/Ni(OH)<sub>2</sub>. Os autores verificaram que para este fenômeno ser evitado é necessário a imersão do eletrodo aplicando-se potenciais negativos. Entretanto, se isto for feito utilizando uma faixa de potencial que possibilite o aparecimento do par redox Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH, a reação de redução Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni<sup>0</sup> não ocorre, fato que foi atribuído à formação do Ni(OH)<sub>2</sub>, o qual não é passível de ser reduzido. Resultados semelhantes foram obtidos para Grdeń e col.,<sup>[118]</sup> onde a redução do Ni(OH)<sub>2</sub> a Ni<sup>0</sup> só acontece quando se utiliza uma faixa de potencial negativa, a qual impede transformações irreversíveis segundo os autores.

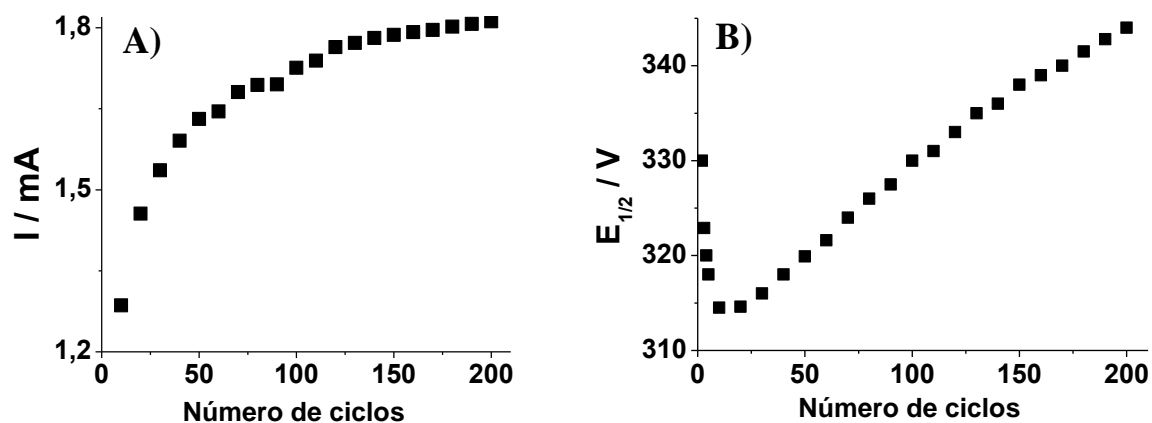
#### 4.3.5. Estabilidade Eletroquímica do EPC

Foi verificada a estabilidade do EPC modificado frente a sucessivas ciclagens. Na Figura 51 estão os 200 ciclos obtidos a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 51.** 200 ciclovoltamogramas consecutivos obtidos para o EPC modificado.

Observa-se que com o aumento do número de ciclos foram promovidas algumas mudanças no perfil voltamétrico. A partir destes ciclos foram construídos gráficos de corrente e  $E_{1/2}$  de pico anódico por número de ciclos (Figura 52).

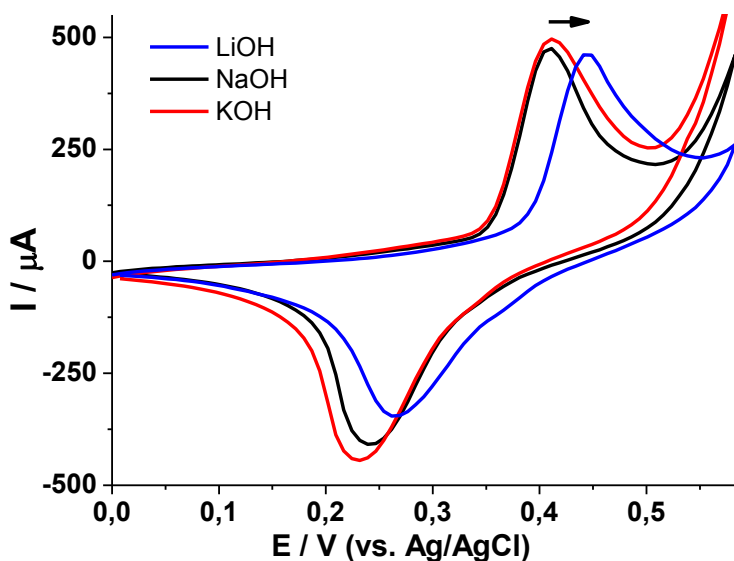


**Figura 52.** (A) Intensidade de corrente e (B)  $E_{1/2}$  de pico anódico por número de ciclos.

$E_{1/2}$  foi utilizado, pois é independente da concentração do substrato e, portanto, característico do par redox.<sup>[119]</sup> Nota-se que a ciclagem do eletrodo leva a uma contínua formação de hidróxido de níquel, o que é evidenciado pelo incremento de corrente, o qual atinge certa estabilidade em torno dos 150 ciclos. Verifica-se também que o valor de  $E_{1/2}$  dos primeiros ciclos está deslocado para maiores valores, atingindo um menor valor de potencial no 5º ciclo. Este elevado potencial nos primeiros ciclos pode estar relacionado com a presença do passivante na superfície das partículas, o qual pode estar interferindo na etapa de oxidação. Após o 5º ciclo há um deslocamento deste potencial para valores mais positivos, o que pode estar relacionado com uma modificação de estrutura do hidróxido de níquel, onde conforme o eletrodo é ciclado, o processo de difusão das espécies envolvidas entre as lamelas do hidróxido pode estar sendo dificultado.

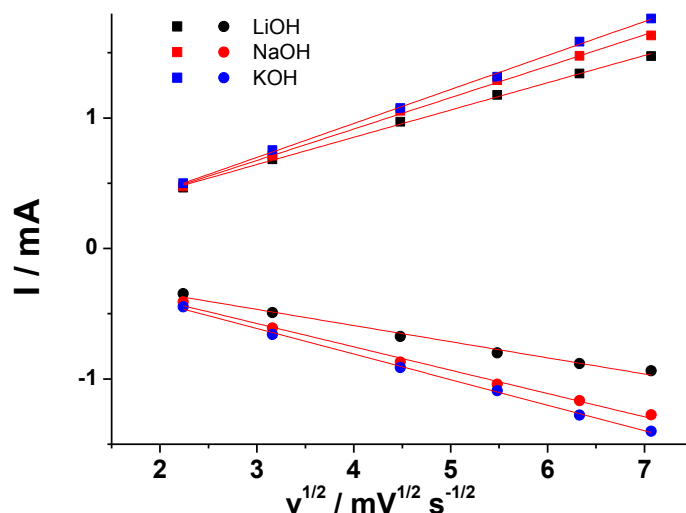
#### **4.3.6. Influência do Eletrólito Suporte**

Como a literatura relata que o cátion do eletrólito suporte participa do mecanismo de reação, o EPC modificado foi analisado em diferentes eletrólitos suporte (LiOH, NaOH e KOH). Para isso, o eletrodo foi primeiramente submetido a um pré-tratamento de 150 ciclos a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , no intervalo de potencial de 0 a 0,5 V em NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, foi feita uma variação da velocidade varredura entre 5 a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  neste mesmo eletrólito e, posteriormente, nos eletrólitos de LiOH e KOH com mesma concentração que a solução de NaOH. Na Figura 53 encontram-se os ciclovoltagemogramas obtidos nos três eletrólitos suporte a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 53.** Ciclovoltamogramas do EPC modificado nos eletrólitos LiOH, NaOH e KOH obtidos a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Nota-se um perfil muito semelhante para os ciclovoltamogramas obtidos nos eletrólitos NaOH e KOH. Entretanto, o ciclovoltamograma obtido em LiOH apresentou picos deslocados para maiores valores de potencial. Esta mudança de comportamento pode estar relacionada com o raio hidrodinâmico dos cátions utilizados. Como comentado na introdução, Bernard e col.<sup>[100]</sup> propuseram que o número de moléculas de água de hidratação que participam do processo de intercalação destes cátions não é o mesmo, sendo que o  $\text{Li}^+$  é o que possui o maior raio hidrodinâmico. Desta forma, a intercalação deste cátion é mais dificultada que a dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , o que pode estar levando a este deslocamento de potencial. Esta característica também pode estar prejudicando o processo de desintercalação do cátion, uma vez que o pico catódico para o eletrólito LiOH mostra-se com menor intensidade e mais alargado. Esta influência da camada de hidratação do cátion também pode ter sido o motivo para as diferenças verificadas nos gráficos de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 54).



**Figura 54.** Gráfico de corrente de pico anódico (-□-) e catódico (-○-) em função da  $v^{1/2}$  para os eletrólitos suporte LiOH, NaOH e KOH.

Observa-se um comportamento linear tanto para os picos anódicos, como para os picos catódicos, o que é característico de processos limitados por difusão. Entretanto, a mudança do cátion do eletrólito suporte levou a diferentes valores de inclinação da reta, onde o eletrólito KOH levou a maiores valores para ambos os processos de oxidação e redução e o LiOH a menores valores. Isto pode ter ocorrido porque mudando o cátion do eletrólito suporte de  $\text{Li}^+$  para  $\text{K}^+$  tem-se uma diminuição do número de moléculas de hidratação envolvidas, o que pode estar facilitando os processos de intercalação/desintercalação. Os valores encontrados de inclinação da reta estão descritos na Tabela 6.

**Tabela 6.** Valores obtidos de inclinação da reta do gráfico de corrente de pico vs.  $v^{1/2}$  para os eletrólitos LiOH, NaOH e KOH.

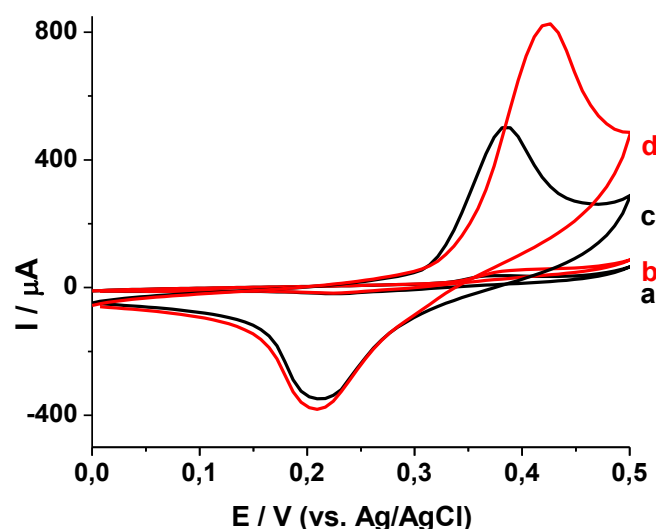
Inclinação da reta para	LiOH / mA mV <sup>-1/2</sup> s <sup>1/2</sup>	NaOH / mA mV <sup>-1/2</sup> s <sup>1/2</sup>	KOH / mA mV <sup>-1/2</sup> s <sup>1/2</sup>
pico anódico	0,209 ± 0,04	0,241 ± 0,005	0,260 ± 0,005
pico catódico	- 0,124 ± 0,007	- 0,179 ± 0,007	- 0,196 ± 0,004

Apesar de vários trabalhos da literatura demonstrarem que o cátion do eletrólito de suporte participa do mecanismo de oxiredução do  $\text{Ni(OH)}_2$ , o motivo para que ocorra os processos de intercalação e desintercalação não estão bem esclarecidos. Alguns trabalhos comentam que isso ocorre para manter a eletroneutralidade do sistema. Entretanto, a abstração de um próton e a mudança de estado de oxidação do níquel de +2 para +3, durante a etapa de oxidação, não necessitaria de outras espécie para a eletroneutralização do sistema. Deabate e col.,<sup>[120]</sup> através da caracterização estrutural do  $\text{Ni(OH)}_2$  e do  $\text{NiOOH}$  utilizando as técnicas de espectroscopia Raman, IV-TF e espalhamento inelástico de neutrons, demonstraram que na espécie oxidada a ligação O—H perde seu caráter covalente, levando a uma delocalização do próton. Por este motivo, acreditamos que esta delocalização pode propiciar uma distribuição heterogênea de cargas nas lamelas do material após a oxidação do níquel, e este fenômeno pode estar contribuindo para a intercalação do cátion do eletrólito de suporte.

#### **4.3.7. Comportamento Eletrocatalítico de EPC's Modificados com Nanopartículas de $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ e com $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ Bulk para Oxidação de Glicerol**

Uma vez otimizadas as proporções dos constituintes na pasta e as condições de pré-tratamento, foi verificado o comportamento eletrocatalítico do EPC modificado com as nanopartículas frente à oxidação de glicerol. Para este estudo o EPC modificado foi submetido ao mesmo pré-tratamento que o utilizado no item anterior. Em seguida, o mesmo foi ciclado 3 vezes a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  na ausência e, posteriormente, na presença de  $17,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicerol. Este mesmo processo foi feito para um EPC modificado com níquel *bulk*, onde as porcentagens em massa de níquel, nujol e grafite foram iguais a 15, 20 e 65 %. A porcentagem de modificador neste eletrodo

foi calculada com base na quantidade de níquel metálico no EPC modificado com as nanopartículas a fim de se ter a mesma quantidade de metal nos dois eletrodos. Os ciclovoltagemogramas obtidos na ausência e na presença de glicerol para os dois eletrodos estão apresentados na Figura 55.

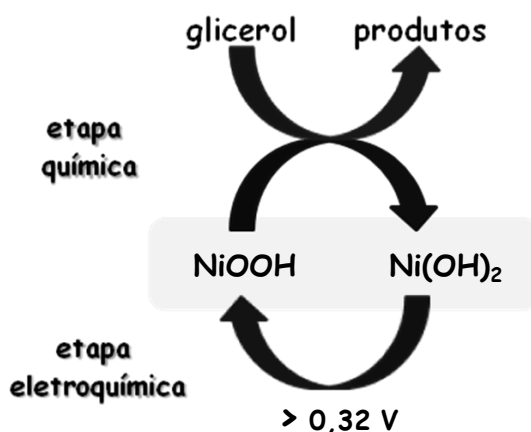


**Figura 55.** Ciclovoltagemogramas obtidos para os EPC's modificados com níquel *bulk* (a, b) e com nanopartículas de níquel (c, d) na ausência (a, c) e na presença (b, d) de glicerol.

Nota-se que a resposta do níquel *bulk* frente apenas ao eletrólito é muito menor que a do EPC modificado com as nanopartículas de níquel, o que demonstra a maior área superficial do material nanoestruturado capaz de gerar uma maior quantidade de  $\text{Ni(OH)}_2$  sobre o eletrodo. Também observa-se um incremento de corrente gerado pela adição do glicerol em ambos os eletrodos. Este incremento de corrente está relacionado com o fenômeno ilustrado na Figura 56 e é atribuído ao fato de que o glicerol é oxidado pelo  $\text{NiOOH}$ , o qual retorna a forma reduzida  $\text{Ni(OH)}_2$ . Como o potencial em que isso ocorre está acima do potencial de oxidação do hidróxido de níquel, o mesmo gerado pela oxidação do analito é re-oxidado, levando ao incremento de corrente observado. Entretanto, este incremento de corrente é muito maior para o EPC contendo as nanopartículas (~325



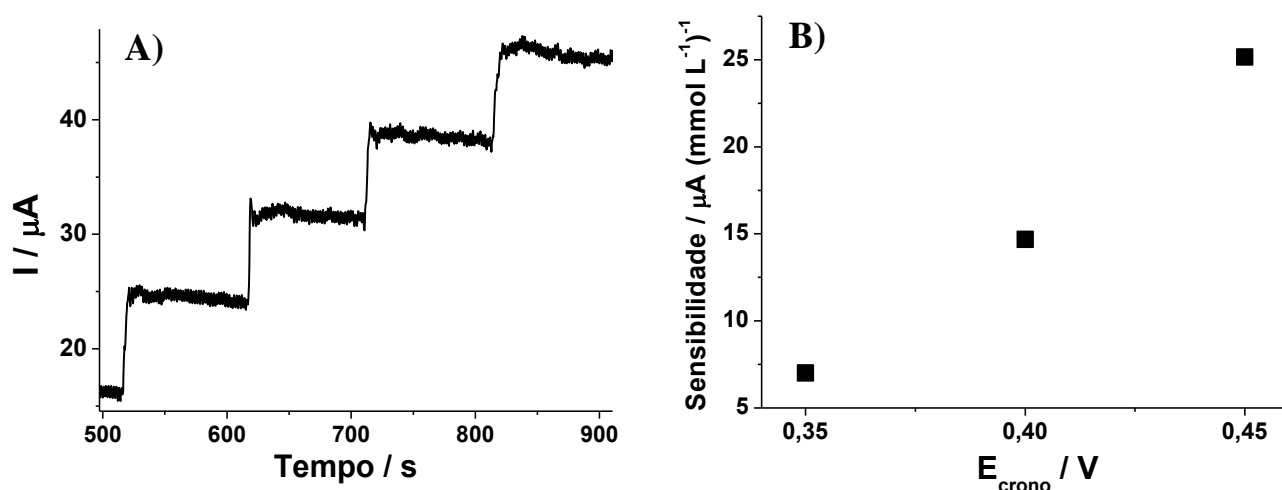
$\mu\text{A}$ ) do que para o contendo o níquel *bulk* ( $\sim 21 \mu\text{A}$ ), indicando uma capacidade eletrocatalítica superior para o eletrodo constituído com o material nanoparticulado.



**Figura 56.** Ilustração que demonstra como ocorre a eletrocatalise do glicerol.

#### **4.3.8. Aplicação do EPC Modificado com as Nanopartículas de $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ na Detecção de Glicerol**

Após verificada a viabilidade do EPC modificado com as nanopartículas na oxidação do glicerol, este foi aplicado como sensor amperométrico para a detecção deste analito. Primeiramente foi avaliado o melhor potencial a ser utilizado. Isto foi feito da seguinte forma: após o eletrodo ser submetido ao pré-tratamento, foi realizada uma cronoamperometria sob agitação magnética constante, sendo que após 500 segundos foi feita uma adição de glicerol e a cada 150 segundos foi feita uma nova adição, totalizando 4 adições. As concentrações de analito na cela foram 0,5, 1, 1,5 e 2  $\text{mmol L}^{-1}$ . Esta sistemática foi feita para os potenciais de 0,35, 0,4 e 0,45 V, sendo que para cada estudo foi construído um novo eletrodo. Na Figura 57A e 57B encontram-se o cronoamperograma obtido para o potencial de 0,4 V e o gráfico de sensibilidade em função do potencial utilizado.

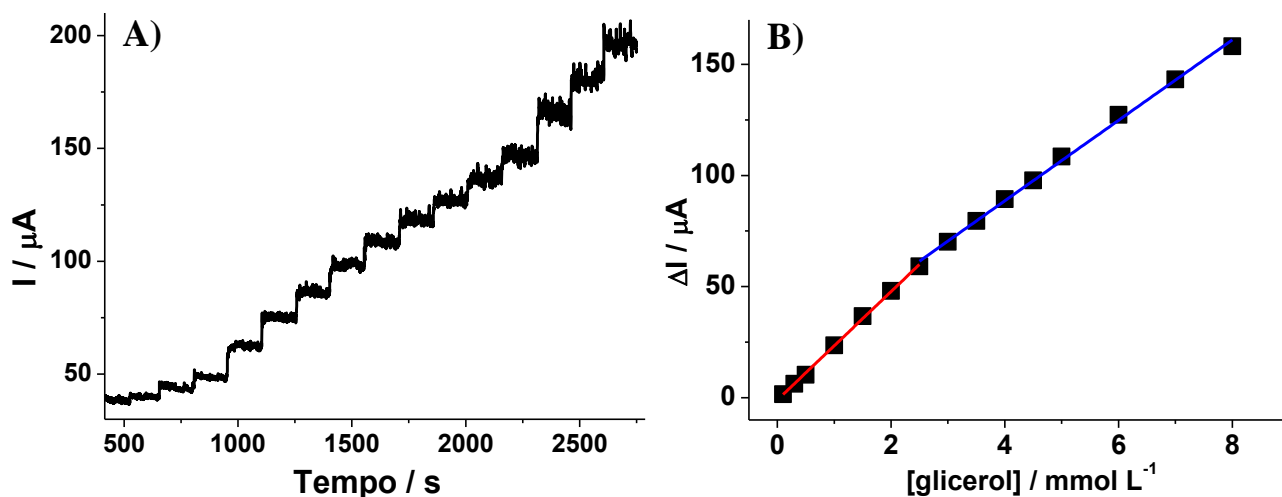


**Figura 57.** (A) Cronoamperograma obtido no potencial de 0,4 V e (B) gráfico de sensibilidade em função do potencial da cronoamperometria para a oxidação do glicerol.

Observa-se que a sensibilidade do eletrodo para a oxidação do analito depende do potencial utilizado, sendo que quanto mais positivo é o potencial, maior a sensibilidade do eletrodo. Isto ocorre porque maiores potenciais favorecem a etapa de oxidação do hidróxido de níquel. Potenciais mais elevados não foram utilizados, pois houve o desprendimento de  $\text{O}_2$  acima de 0,45 V.

Em seguida, utilizou-se o potencial de 0,45 V para a detecção de glicerol na faixa de concentração entre 0,1 e 8  $\text{mmol L}^{-1}$ . O cronoamperograma obtido, juntamente com a curva analítica construída a partir dos valores de incremento de corrente para as diversas concentrações de analito encontram-se na Figura 58. Nota-se na curva analítica que o eletrodo apresentou uma resposta linear em toda a faixa de concentração utilizada. Entretanto, a partir de 2,5  $\text{mmol L}^{-1}$  houve uma diminuição na sensibilidade de 24,4 para 18,1  $\mu\text{A} (\text{mmol L}^{-1})^{-1}$ , indicando que a partir desta concentração há uma saturação do eletrodo. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados pelas equações 6 e 7, onde  $s$  é o desvio padrão obtido a partir do ruído do cronoamperograma e  $\alpha$  a sensibilidade. Os valores encontrados para a faixa linear entre 0,1 e 2,5  $\text{mmol L}^{-1}$  de analito foram 0,095 e 0,32  $\text{mmol L}^{-1}$ , respectivamente. Embora trabalhos na literatura reportem menores valores de limite de detecção para o glicerol, como os encontrados para um

eletrodo de diamante dopado com boro ( $0,011 \text{ mmol L}^{-1}$ )<sup>[121]</sup> e para um biosensor baseado em glicerol oxidase ( $0.05 \text{ mmol L}^{-1}$ )<sup>[122]</sup>, o EPC modificado desenvolvido neste trabalho possui como vantagens a fácil preparação e manipulação, viabilizando a sua utilização em aplicações reais.



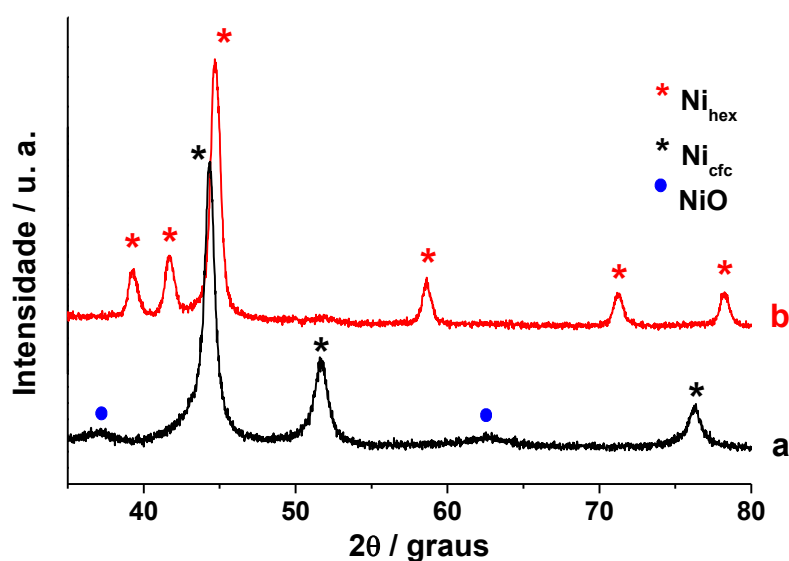
**Figura 58.** (A) Cronoamperograma obtido no potencial de 0,45 V com sucessivas adições de glicerol. (B) Curva analítica contruída a partir dos incrementos de corrente para as adições de glicerol.

$$LD = \frac{3.s}{a} \quad (6)$$

$$LQ = \frac{10.s}{a} \quad (7)$$

#### 4.4. Preparação de Filmes Finos de Nanopartículas de Níquel e Estudo de suas Propriedades Eletroquímicas

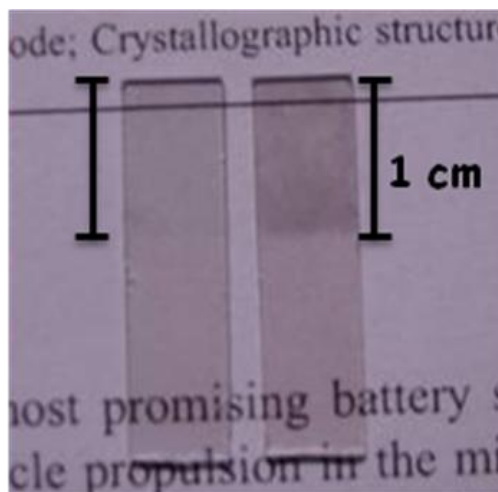
Foram preparados filmes finos de duas amostras de nanopartículas de níquel obidas após tratamento térmico a 350 °C por 1 min em atmosfera inerte. As amostras utilizadas foram a NiAc-1:4-PVP1:1 e a NiAc-1:4-PVP1:8, as quais geraram nanopartículas de Ni<sub>cfc</sub> e Ni<sub>hex</sub>, respectivamente. Os difratogramas de raios X destas duas amostras após o tratamento térmico estão na Figura 59.



**Figura 59.** Difratogramas de raios X das amostras de nanopartículas de Ni<sub>cfc</sub> (a) e Ni<sub>hex</sub> (b) utilizadas para a preparação dos filmes.

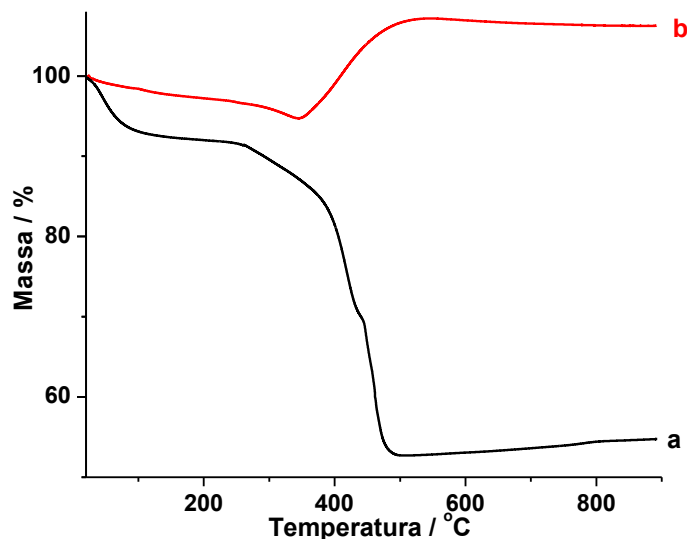
Para preparação destes filmes foi utilizada uma modificação na rota de síntese por sistema bifásico desenvolvida no nosso grupo de pesquisa.<sup>[105-106]</sup> A obtenção de um filme na interface H<sub>2</sub>O/tolueno é favorecida, pois como são utilizados dois líquidos imiscíveis, a amostra tende a migrar para a interface a fim de minimizar a tensão interfacial existente entre esses líquidos.<sup>[123]</sup> O filme obtido na interface é dinâmico, de forma que qualquer defeito produzido em sua extensão é rapidamente corrigido. A utilização desta metodologia, além de permitir a obtenção de filmes homogêneos, também possibilita o controle da espessura do filme, o que pode ser feito através de um controle da massa de amostra utilizada ou controlando o diâmetro do béquer em que os filmes

serão retirados, onde maiores diâmetros levam a filmes mais finos. Na Figura 60 encontra-se uma foto dos filmes suportados em ITO.



**Figura 60.** Foto dos filmes de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  (à esquerda) e  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  (à direita) depositados sobre ITO.

Observa-se que os filmes obtidos são finos e homogêneos, e que o filme contendo  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  é mais escuro que o filme de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ . Isso ocorreu porque a amostra de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  possui uma maior quantidade de níquel metálico que a amostra de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ , uma vez que esta última partiu de uma maior proporção de passivante. Além disso, nem toda massa utilizada para preparar os filmes interfaciais é transferida para o substrato, o que certamente causa diferenças entre os dois filmes. Tentativas de determinar a quantidade exata de níquel em cada amostra foram realizadas, mas os resultados não são confiáveis. Por exemplo, as curvas termogravimétricas ao ar de ambas as amostras estão ilustradas na Figura 61.



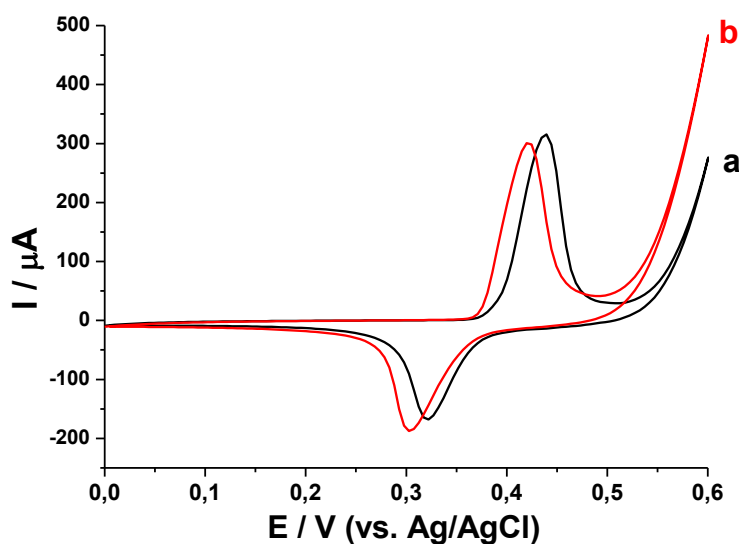
**Figura 61.** Curvas termogravimétricas em atmosfera de ar sintético das amostras de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  (a) e  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  (b) utilizadas para a preparação dos filmes.

Nota-se que para a amostra de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ , a qual possui uma quantidade de PVP bastante inferior, ocorreu um grande aumento de massa após o início da decomposição do passivante devido à oxidação do níquel após a desproteção de sua superfície pelo PVP, o que impede a quantificação de metal nesta amostra. Desta forma, visando a comparação entre as respostas eletroquímicas obtidas pelos dois eletrodos, a quantidade de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  eletroativo gerado pelos mesmos foi estimada a partir da lei de Faraday:

$$\Gamma_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = \frac{Q}{nFA} \quad (8)$$

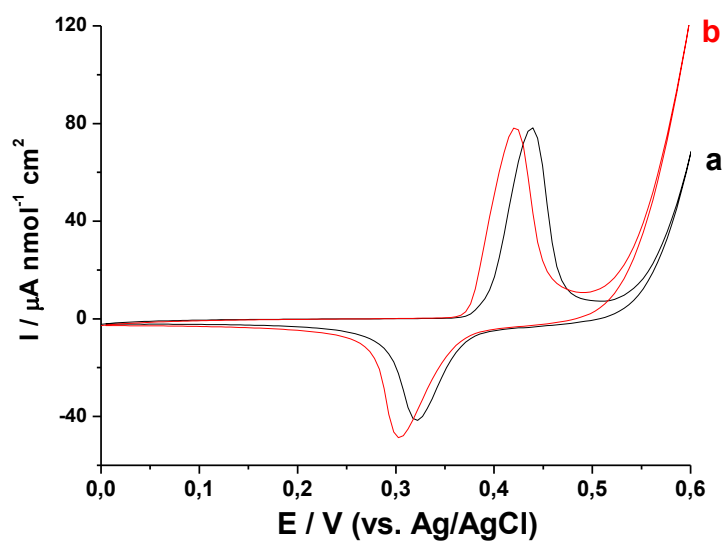
Onde  $\Gamma_{\text{Ni}(\text{OH})_2}$  ( $\text{mol cm}^{-2}$ ) é a concentração eletroativa de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $Q$  (C) é a carga obtida a partir do pico anódico do ciclovoltagemograma,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação redox do par  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ ,  $F$  ( $\text{C mol}^{-1}$ ) é a constante de Faraday e  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) é a área do eletrodo. Para estes cálculos foram utilizados os 150º ciclovoltagemogramas coletados em solução de NaOH

1 mol L<sup>-1</sup>, com velocidade de varredura igual a 50 mV s<sup>-1</sup>, no intervalo de potencial de 0 a 0,6 V, conforme ilustrado na Figura 62.



**Figura 62.** 150° ciclovoltagramas dos filmes de nanopartículas de Ni<sub>cfc</sub> (a) e Ni<sub>hex</sub> (b) obtidos em NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> a 50 mV s<sup>-1</sup>.

Os resultados encontrados foram de 3,8 e 4,0 nmol cm<sup>-2</sup> para os eletrodos de Ni<sub>hex</sub> e Ni<sub>cfc</sub>, respectivamente, indicando que a quantidade eletroativa de Ni(OH)<sub>2</sub> formada nos eletrodos é muito semelhante. Os mesmos ciclovoltagramas da Figura 62, após normalizados pela quantidade eletroativa de Ni(OH)<sub>2</sub> em cada eletrodo, estão ilustrados na Figura 63. Observa-se que o filme de Ni<sub>hex</sub> apresentou picos deslocados para menores valores de potencial que o filme de Ni<sub>cfc</sub>. Comparando-se o perfil destes voltamogramas com o dos obtidos com os EPC's modificados, nota-se que os filmes apresentaram picos mais estreitos e definidos, o que indica uma maior reversibilidade para este sistema.

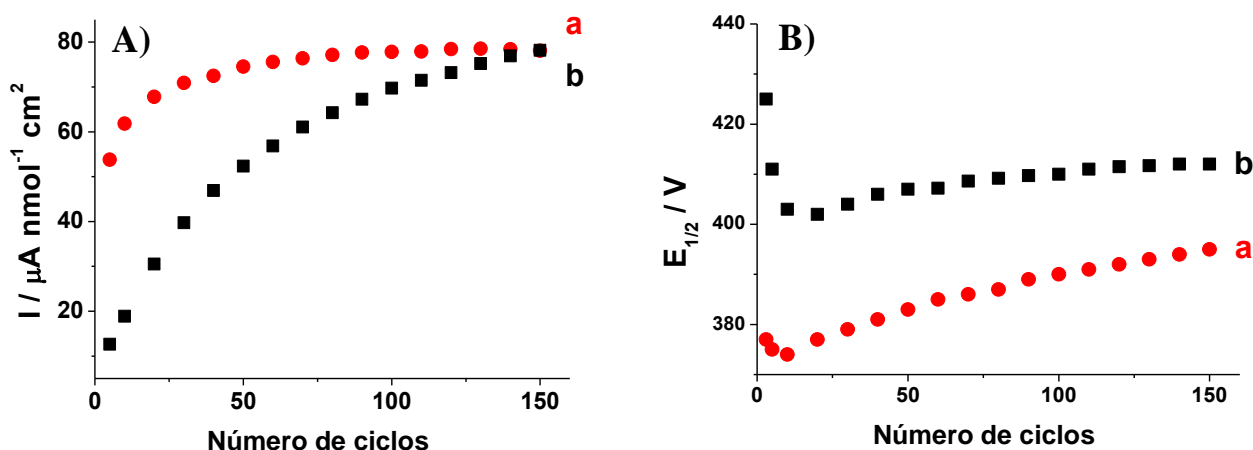


**Figura 63.** 150° ciclovoltagemogramas dos filmes de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  (a) e  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  (b) obtidos em  $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , normalizados pela concentração superficial de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

A partir dos 150 ciclovoltagemogramas obtidos, foram construídos gráficos de corrente e  $E_{1/2}$  por número de ciclos para ambos os filmes (Figura 64). Verifica-se uma formação contínua de hidróxido de níquel em ambos os filmes, o que é evidenciado pelo incremento de corrente com a ciclagem dos eletrodos. Entretanto, a corrente de pico anódico do filme de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  estabiliza em torno do 70° ciclo. Já a do filme de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  não apresenta estabilidade até o 150° ciclo. Isto pode ter ocorrido porque o filme de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  contém uma maior quantidade de níquel metálico, logo, necessita de uma maior número de ciclos para que todo o níquel seja oxidado. No gráfico de  $E_{1/2}$  de pico anódico, nota-se valores mais positivos para os primeiros ciclos, o que pode estar relacionado com a presença do estabilizante na superfície das partículas, prejudicando o processo de oxidação. Observa-se também que a partir do 10° ciclovoltagemograma para ambos os filmes há um deslocamento de  $E_{1/2}$  para maiores valores, o que é um indício de que processos de estruturação e/ou mudança de fase estão envolvidos. Entretanto, este deslocamento é maior para o filme de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ , o qual também



possui menores valores de  $E_{1/2}$  de pico anódico. Estes dados indicam que provavelmente o  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  formado neste eletrodo possui um maior carácter  $\alpha$  ou  $\beta_{\text{mc}}$  que o formado sobre o outro eletrodo.

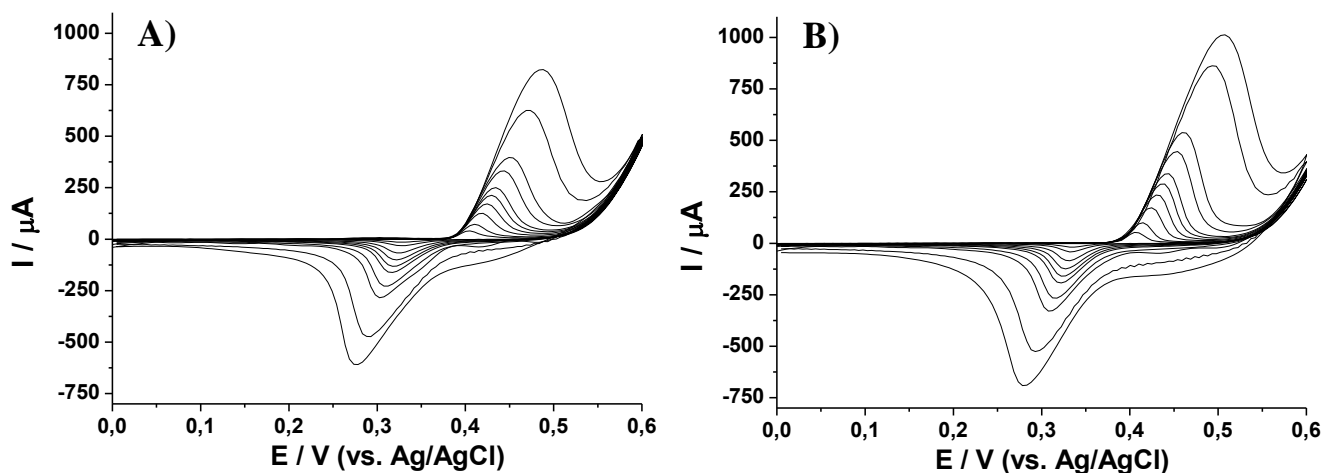


**Figura 64.** (A) Gráficos de intensidade de corrente e (B)  $E_{1/2}$  de pico anódico por número de ciclos dos filmes de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  (a) e  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  (b).

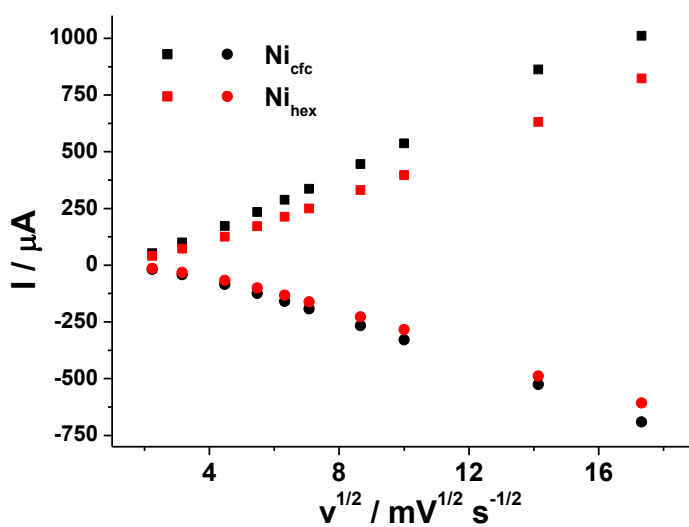
#### 4.4.1. Influência da Velocidade de Varredura

Inicialmente foi realizado, em cada filme, um pré-tratamento de 150 ciclos utilizando voltametria cíclica a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, os filmes foram ciclados num intervalo de velocidade de varredura entre 5 e  $300 \text{ mV s}^{-1}$ , e os resultados obtidos estão presentes na Figura 65. Para ambos os filmes, observa-se que o aumento da velocidade de varredura levou a um deslocamento dos picos anódicos e catódicos, fazendo com que o  $\Delta E$  aumentasse. Este comportamento indica uma diminuição da reversibilidade para maiores valores de velocidade de varredura. A partir destes ciclovoltamogramas foram construídos gráficos de corrente de pico anódico e catódico por  $v^{1/2}$  (Figura 66). Verifica-se um comportamento linear para ambos os filmes,

indicando um processo limitado por difusão. Um dos fatores que pode ter contribuído para a maior inclinação de reta exibida pelo filme de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  é sua maior área ativa.



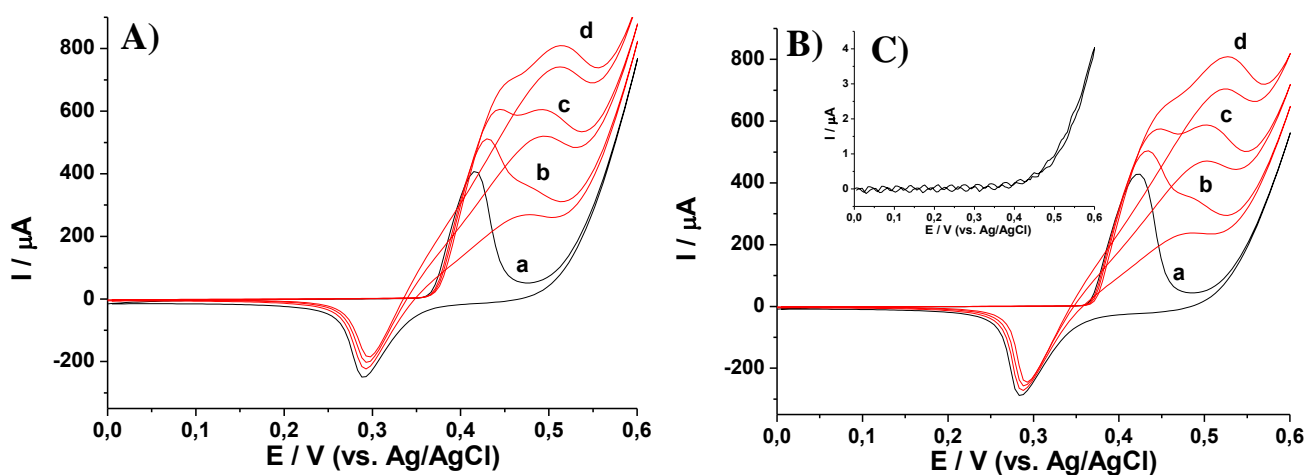
**Figura 65.** Ciclovoltamogramas obtidos nas velocidades de 5 a 300  $\text{mV s}^{-1}$  para os filmes de (A)  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e (B)  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ .



**Figura 66.** Curvas de corrente de pico anódico e catódico vs.  $v^{1/2}$ . Corrente de pico anódico (—□—) e catódico (—○—).

#### 4.4.2. Comportamento Eletrocatalítico Frente à Oxidação de Glicerol

A capacidade de eletrocatalise para oxidação do glicerol foi avaliada em ambos os filmes. Primeiramente os filmes foram submetidos ao pré-tratamento (150 ciclos, a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Em seguida foram ciclados 3 vezes a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  na ausência e na presença de glicerol. Foram feitas três adições do analito, onde as concentrações utilizadas foram 1, 2 e 3  $\text{mmol L}^{-1}$ . Os ciclovoltagramas obtidos encontram-se na Figura 67.



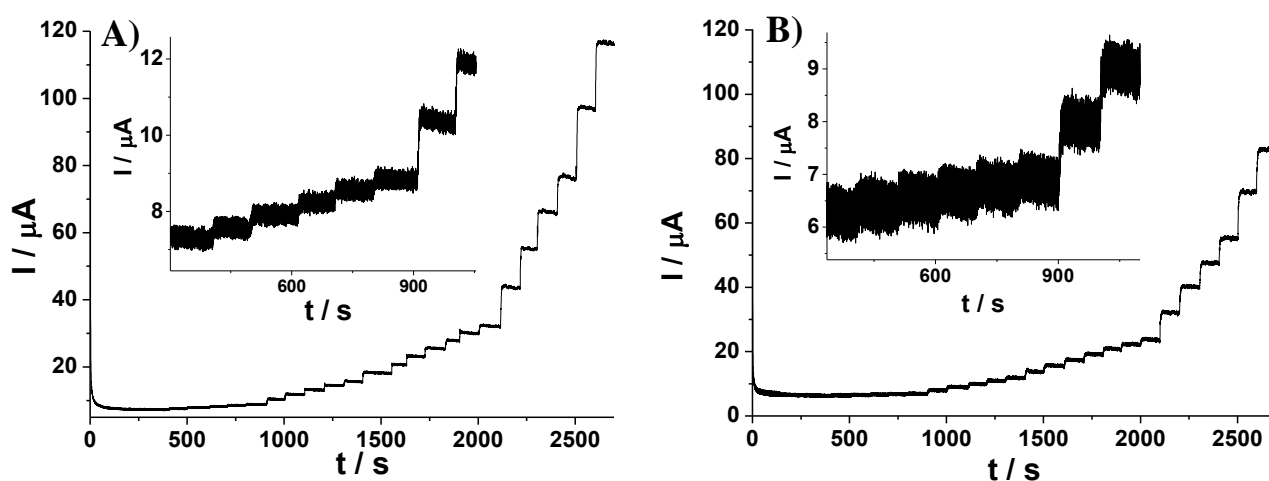
**Figura 67.** Ciclovoltagramas dos filmes de nanopartículas de (A)  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e (B)  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  na ausência (a) e na presença de 1 (b), 2 (c) e 3  $\text{mmol L}^{-1}$  de glicerol (d). (C) Ciclovoltagrama apenas do ITO na presença de 3  $\text{mmol L}^{-1}$  de glicerol.

Observa-se que ambas as amostras apresentaram um comportamento eletrocatalítico para a oxidação de glicerol, onde os incrementos de corrente para a primeira adição de analito foram da ordem de  $105 \mu\text{A}$  para o filme de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e  $76 \mu\text{A}$  para o filme de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ . Estes incrementos de corrente indicam um desempenho melhor do filme de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ , fato que pode estar relacionado com uma maior reatividade do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  formado sobre este eletrodo. Nota-se também

que após a adição do analito há uma diminuição da intensidade de corrente do pico catódico para ambos os filmes. Isto ocorre porque há um consumo do NiOOH com a oxidação do analito, levando a uma diminuição da quantidade desta espécie com relação ao ciclovoltagemograma obtido na ausência do analito. Este fenômeno indica um comportamento eletrocatalítico típico. Os ciclovoltagemogramas obtidos na presença do analito também demonstram o aparecimento de um segundo pico anódico. Jeffery e col.<sup>[124]</sup> demonstraram através de medidas de IV-TF *in situ* que a eletrocatalise do glicerol em meio alcalino pode gerar diversos produtos passíveis de serem re-oxidados. Desta forma, acreditamos que este segundo pico anódico pode estar relacionado com a oxidação de sub-produtos da oxidação do glicerol. Na Figura 67C encontra-se um ciclovoltagemograma de um eletrodo de ITO não modificado na presença de 3 mmol L<sup>-1</sup> de glicerol em NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> no intervalo de 0 a 0,6 V, demonstrando que o ITO sem modificador não é eletroativo para a oxidação deste analito.

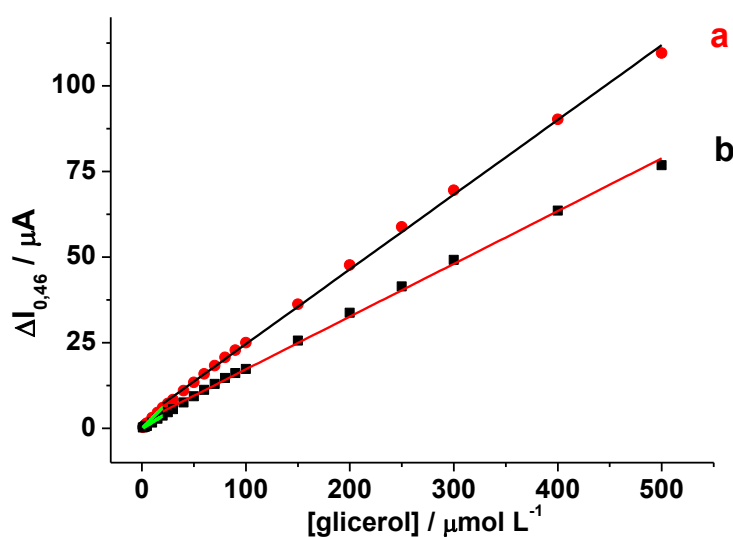
#### **4.4.3. Aplicações dos Filmes como Sensores Amperométricos para a Detecção de Glicerol**

Uma vez verificada a potencialidade deste filmes para a detecção de glicerol, os mesmos foram aplicados como sensores amperométricos para este analito. Primeiramente os filmes foram submetidos ao pré-tratamento estabelecido. Posteriormente foi feita uma cronoamperometria com potencial igual a 0,46 V. Este potencial foi o escolhido porque em torno deste valor foi verificado o maior incremento de corrente. A mesma sistemática utilizada para a aplicação do EPC como sensor amperométrico foi adotada para a aplicação dos filmes. Na Figura 68 estão os cronoamperogramas obtidos para ambos os filmes utilizando uma faixa de concentração de glicerol de 1 a 500 µmol L<sup>-1</sup>.



**Figura 68.** Cronoamperogramas dos filmes de (A)  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  e (B)  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  obtidos no potencial de 0,46 V com sucessivas adições de glicerol na faixa de concentração de 1 a  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

A partir destes cronoamperogramas foram construídas curvas analíticas (Figura 69).



**Figura 69.** Curvas analíticas construídas a partir dos cronoamperogramas obtidos para os filmes de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  (a) e  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  (b).

Observa-se uma resposta linear em toda a faixa de concentração de glicerol utilizada para ambos os filmes. Entretanto, conforme a concentração de glicerol aumenta, há uma diminuição da sensibilidade: na transição do intervalo de concentração entre 1 a 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para o intervalo entre 50 a 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$  há uma diminuição da sensibilidade de 28 % para o filme de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ , e de 18 % para o filme de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ , indicando uma saturação dos eletrodos. Utilizando a primeira faixa linear de ambos os eletrodos, foram calculados os limites de detecção e quantificação, onde os valores encontrados foram, respectivamente, 2,0 e 6,7  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para o filme de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ , e 5,8 e 19,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para o filme de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$ . Estes valores indicam um melhor desempenho do filme de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  para a eletrocatalise do glicerol.

## 5. Conclusões

---

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram que modificações no método poliol foram efetivas na síntese de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  com diferentes tamanhos e proporções de estabilizante. O principal fator que levou ao controle do tamanho médio das nanopartículas foi a quantidade de redutor, e não a de PVP.

Através do tratamento térmico destas amostras foi possível obter-se nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ . A partir de um fino controle da temperatura, do tempo de tratamento e da proporção metal/passivante, foram obtidas várias proporções entre  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  e  $\text{Ni}_{\text{hex}}$ , sendo que a obtenção desta fase metaestável está intimamente ligada com a presença e quantidade de PVP utilizada. As amostras de  $\text{Ni}_{\text{hex}}$  mostraram-se estáveis em condições ambientes.

O tratamento térmico das nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  também permitiu a produção de compósitos do tipo Ni/C, Ni/NiO/C e NiO/Ni, quando feito na presença de oxigênio.

Uma das amostras de nanopartículas de  $\text{Ni}_{\text{cfc}}$  (tamanho  $\sim 3,4$  nm) foi utilizada para o estudo do comportamento eletroquímico exibido pelas diferentes fases do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e do  $\text{NiOOH}$ , e para aplicação como sensores eletroquímicos para glicerol, onde verificou-se que fatores como a presença do estabilizante, concentração e tipo de eletrólito suporte, número de ciclos e velocidade de varredura afetam diretamente o mecanismo deste par redox. As condições otimizadas para a detecção do glicerol foram: pré-tratamento com 150 ciclos a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  no intervalo de potencial de 0 a 0,5 V, com porcentagem dos constituintes da pasta iguais a 30/20/50

(nanopartículas/nujol/grafite) e cronoamperometria com potencial fixo em 0,45 V. Os valores de LD e LQ encontrados foram 0,095 e 0,32 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Uma modificação feita na metodologia desenvolvida no nosso grupo de pesquisa para a síntese interfacial de nanomateriais mostrou-se satisfatória para a preparação de filmes finos de nanopartículas de Ni<sub>hex</sub> e Ni<sub>cfc</sub>.

A influência da estrutura cristalina das nanopartículas de níquel no comportamento eletroquímico do par redox Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH foi avaliada utilizando os filmes finos preparadas através de sistema interfacial. O comportamento eletroquímico em meio alcalino destes materiais indicaram que provavelmente o Ni(OH)<sub>2</sub> formado no filme de Ni<sub>hex</sub> possui um maior caráter  $\alpha$  ou  $\beta_{mc}$  que o formado sobre o Ni<sub>cfc</sub>. Ambos os filmes foram utilizados como sensores amperométricos para a detecção de glicerol, sendo que o filme de Ni<sub>hex</sub> levou a menores valores de LD e LQ (2,0 e 6,7  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>). Os valores de LD e LQ encontrados para ambos os filmes foram menores que para os encontrados utilizando-se o EPC, demonstrando o maior desempenho destes eletrodos.



## 6. Perspectivas e Trabalhos Futuros

---

Os resultados obtidos possibilitaram várias etapas de continuidade ou trabalhos futuros, dentre os quais podemos citar:

1. quantificação direta do níquel metálico depositado sobre os eletrodos de ITO;
2. completa caracterização das amostras de níquel/carbono e níquel/óxido de níquel/carbono, e estudo de sua aplicação em sensores e eletrodos para baterias;
3. identificação das fases formadas durante a ciclagem dos eletrodos transparentes por outras técnicas, como difração de raios X e espectroscopia Raman;
4. análise de glicerol em amostras reais;
5. estudo de outros tipos de analito.

## 7. Referências

---

- [1] ANDRIEVSKI, R. A., Size-dependent effects in properties of nanostructured materials. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, v. 21, p.107-133, 2009.
- [2] ZARBIN, A. J. G., Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, p.1469-1479, 2007.
- [3] LAI, S. L., GUO, J. Y., PETROVA, V., RAMANATH, G., ALLEN, L. H., Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements. **Physical Review Letters**, v. 77, p.99-102, 1996.
- [4] SMITH, A. M., NIE, S., Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, p.190-200, 2009.
- [5] SAINI, S., FRANKEL, R., STARK, D., FERRUCCI, J., JR, Magnetism: a primer and review. **Am. J. Roentgenol.**, v. 150, p.735-743, 1988.
- [6] GOYA, G. F. 2009 Superparamagnetism: The collapse of domain walls [internet]. <http://knol.google.com/k/gerardo-f-goya/superparamagnetism/19zqxfeerpqe7/4>.
- [7] SOMORJAI, G., PARK, J., Colloid Science of Metal Nanoparticle Catalysts in 2D and 3D Structures. Challenges of Nucleation, Growth, Composition, Particle Shape, Size Control and Their Influence on Activity and Selectivity. **Topics in Catalysis**, v. 49, p.126-135, 2008.
- [8] SOMORJAI, G. A., BLAKELY, D. W., Mechanism of catalysis of hydrocarbon reactions by platinum surfaces. **Nature**, v. 258, p.580-583, 1975.

- [9] NARAYANAN, R., EL-SAYED, M. A., Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p.12663-12676, 2005.
- [10] XIA, Y., XIONG, Y., LIM, B., SKRABALAK, S. E., Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p.60-103, 2009.
- [11] WILEY, B. J., IM, S. H., LI, Z.-Y., MCLELLAN, J., SIEKKINEN, A., XIA, Y., Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.15666-15675, 2006.
- [12] JAVEY, A., DAI, H., Regular Arrays of 2 nm Metal Nanoparticles for Deterministic Synthesis of Nanomaterials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p.11942-11943, 2005.
- [13] SMITH, H. I., SCHATTENBURG, M. L., X-ray lithography from 500 to 30 nm: X-ray nanolithography. **IBM Journal of Research and Development**, v. 37, p.319-329, 1993.
- [14] LOPEZ, R., FELDMAN, L. C., HAGLUND, R. F., Size-Dependent Optical Properties of VO<sub>2</sub> Nanoparticle Arrays. **Physical Review Letters**, v. 93, p.177403, 2004.
- [15] EL-SHALL, M. S., Laser vaporization for the synthesis of nanoparticles and polymers containing metal particulates. **Applied Surface Science**, v. 106, p.347-355, 1996.
- [16] LAMER, V. K., DINEGAR, R. H., Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, p.4847-4854, 1950.
- [17] CHEN, D. H., HSIEH, C. H., Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p.2412-2415, 2002.
- [18] BAI, L., YUAN, F., TANG, Q., Synthesis of nickel nanoparticles with uniform size via a modified hydrazine reduction route. **Materials Letters**, v. 62, p.2267-2270, 2008.
- [19] HOU, Y., KONDOH, H., OHTA, T., GAO, S., Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 241, p.218-222, 2005.

- [20] MITSURU OHTAKE, TAKAHIRO TANAKA, FUMIYOSHI KIRINO, FUTAMOTO, M., Preparation of hcp-Ni(1120) epitaxial thin films on Au(100) single-crystal underlayers. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 200, p.1-4, 2010.
- [21] KHOMUTOV, G. B., KOKSHAROV, Y. A., Effects of organic ligands, electrostatic and magnetic interactions in formation of colloidal and interfacial inorganic nanostructures. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 122, p.119-147, 2006.
- [22] CORDENTE, N., AMIENS, C., CHAUDRET, B., RESPAUD, M., SENOCQ, F., CASANOVE, M.-J., Chemisorption on nickel nanoparticles of various shapes: Influence on magnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p.6358-6365, 2003.
- [23] GUSKOS, N., MARYNIAK, M., TYPEK, J., PODSIADLY, P., NARKIEWICZ, U., SENDEREK, E., ROSLANIEC, Z., Carbon covered magnetic nickel nanoparticles embedded in PBT-PTMO polymer: Preparation and magnetic properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, p.1400-1404, 2009.
- [24] INGOLE, S., MANANDHAR, P., WRIGHT, J. A., NAZARETSKI, E., THOMPSON, J. D., PICRAUX, S. T., Assembly and magnetic properties of nickel nanoparticles on silicon nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 94, p.223118, 2009.
- [25] WANG, S.-F., XIE, F., HU, R.-F., Electrochemical study of brucine on an electrode modified with magnetic carbon-coated nickel nanoparticles. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, p.933-939, 2007.
- [26] METIN, O. N., MAZUMDER, V., ÖZKAR, S., SUN, S., Monodisperse Nickel Nanoparticles and Their Catalysis in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p.1468-1469, 2010.
- [27] AGUILHON, J., BOISSIÈRE, C., DURUPHTY, O., THOMAZEAU, C., SANCHEZ, C. 2010. Nickel nanoparticles with controlled morphologies application in selective hydrogenation catalysis.

Pp. 521-524 in E.M. Gaigneaux, M. D. S. H. P. A. J. J. A. M. & Ruiz, P. (eds.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier.

[28] SHUKLA, A. K., VENUGOPALAN, S., HARIPRAKASH, B., Nickel-based rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, v. 100, p.125-148, 2001.

[29] HUANG, X. H., TU, J. P., ZHANG, B., ZHANG, C. Q., LI, Y., YUAN, Y. F., WU, H. M., Electrochemical properties of NiO-Ni nanocomposite as anode material for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 161, p.541-544, 2006.

[30] HOSONO, E., FUJIHARA, S., HONMA, I., ZHOU, H., The high power and high energy densities Li ion storage device by nanocrystalline and mesoporous Ni/NiO covered structure. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p.284-288, 2006.

[31] OZKAN ZAYIM, E., TURHAN, I., TEPEHAN, F. Z., OZER, N., Sol-gel deposited nickel oxide films for electrochromic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, p.164-169, 2008.

[32] GARCIA-MIQUEL, J. L., ZHANG, Q., ALLEN, S. J., ROUGIER, A., BLYR, A., DAVIES, H. O., JONES, A. C., LEEDHAM, T. J., WILLIAMS, P. A., IMPEY, S. A., Nickel oxide sol-gel films from nickel diacetate for electrochromic applications. **Thin Solid Films**, v. 424, p.165-170, 2003.

[33] TEHRANI, R. M. A., GHANI, S. A., The Nanocrystalline Nickel with Catalytic Properties on Methanol Oxidation in Alkaline Medium. **Fuel Cells**, v. 9, p.579-587, 2009.

[34] OJANI, R., RAOOF, J.-B., ZAVVARMHALLEH, S. R. H., Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly (1,5-diaminonaphthalene) film. **Electrochimica Acta**, v. 53, p.2402-2407, 2008.

[35] XU, C., HU, Y., RONG, J., JIANG, S. P., LIU, Y., Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p.2009-2012, 2007.

- [36] JIA, F. L., ZHANG, L. Z., SHANG, X. Y., YANG, Y., Non-Aqueous Sol–Gel Approach towards the Controllable Synthesis of Nickel Nanospheres, Nanowires, and Nanoflowers. **Advanced Materials**, v. 20, p.1050-1054, 2008.
- [37] ERMAKOVA, M. A., ERMAKOV, D. Y., High-loaded nickel–silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol–gel: Route: structure and catalytic behavior. **Applied Catalysis A: General**, v. 245, p.277-288, 2003.
- [38] HOU, Y., GAO, S., Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p.1510-1512, 2003.
- [39] NI, X. M., SU, X. B., YANG, Z. P., ZHENG, H. G., The preparation of nickel nanorods in water-in-oil microemulsion. **Journal of Crystal Growth**, v. 252, p.612-617, 2003.
- [40] CHEN, D.-H., WU, S.-H., Synthesis of Nickel Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions. **Chemistry of Materials**, v. 12, p.1354-1360, 2000.
- [41] ZHANG, D. E., NI, X. M., ZHENG, H. G., LI, Y., ZHANG, X. J., YANG, Z. P., Synthesis of needle-like nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsion. **Materials Letters**, v. 59, p.2011-2014, 2005.
- [42] CHEN, Y., ET AL., Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines. **Nanotechnology**, v. 18, p.505703, 2007.
- [43] KUMAR, R. V., KOLTYPIN, Y., PALCHIK, O., GEDANKEN, A., Preparation and characterization of nickel–polystyrene nanocomposite by ultrasound irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p.160-165, 2002.
- [44] ZACH, M. P., PENNER, R. M., Nanocrystalline Nickel Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 12, p.878-883, 2000.
- [45] STRADIOTTO, N., TOGHILL, K., XIAO, L., MOSHAR, A., COMPTON, R., The Fabrication and Characterization of a Nickel Nanoparticle Modified Boron Doped Diamond

Electrode for Electrocatalysis of Primary Alcohol Oxidation. **Electroanalysis**, v. 21, p.2627-2633, 2009.

[46] WANG, F., ZHANG, Z., CHANG, Z., Effects of magnetic field on the morphology of nickel nanocrystals prepared by gamma-irradiation in aqueous solutions. **Materials Letters**, v. 55, p.27-29, 2002.

[47] JUNG, K. Y., LEE, J. H., KOO, H. Y., KANG, Y. C., PARK, S. B., Preparation of solid nickel nanoparticles by large-scale spray pyrolysis of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  precursor: Effect of temperature and nickel acetate on the particle morphology. **Materials Science and Engineering: B**, v. 137, p.10-19, 2007.

[48] FIEVET, F. L., J.P.; FIGLARZ, M., Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. **Mater. Res. Soc. Bull.**, v. 14, p.29, 1989.

[49] FELDMANN, C., Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. **Solid State Science**, v. 7, p.868, 2005.

[50] COUTO, G. G., KLEIN, J. J., SCHREINER, W. H., MOSCA, D. H., DE OLIVEIRA, A. J. A., ZARBIN, A. J. G., Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p.461-468, 2007.

[51] COUTO, G. G., ZARBIN, A. J. G., Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono, **Dissertação de Mestrado**, 2006.

[52] WU, S.-H., CHEN, D.-H., Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, p.282-286, 2003.

[53] GOTO, Y., TANIGUCHI, K., OMATA, T., OTSUKA-YAO-MATSUO, S., OHASHI, N., UEDA, S., YOSHIKAWA, H., YAMASHITA, Y., OOHASHI, H., KOBAYASHI, K., Formation

- of Ni<sub>3</sub>C Nanocrystals by Thermolysis of Nickel Acetylacetonate in Oleylamine: Characterization Using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy. **Chemistry of Materials**, v. 20, p.4156-4160, 2008.
- [54] JEON, Y. T., MOON, J. Y., LEE, G. H., PARK, J., CHANG, Y., Comparison of the Magnetic Properties of Metastable Hexagonal Close-Packed Ni Nanoparticles with Those of the Stable Face-Centered Cubic Ni Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.1187-1191, 2005.
- [55] YUANZHI, C., ET AL., Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines. **Nanotechnology**, v. 18, p.505703, 2007.
- [56] V TZITZIOS, G. B., M GJOKA, V ALEXANDRAKIS, V GEORGAKILAS, D NIARCHOS, N BOUKOS AND D PETRIDIS, Chemical synthesis and characterization of hcp Ni nanoparticles. **Nanotechnology**, v., 2006.
- [57] GONG, J., WANG, L. L., LIU, Y., YANG, J. H., ZONG, Z. G., Structural and magnetic properties of hcp and fcc Ni nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 457, p.6-9, 2008.
- [58] GONG, J., LIU, Y., WANG, L., YANG, J., ZONG, Z., Preparation and characterization of hexagonal close-packed Ni nanoparticles. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 3, p.157-160, 2008.
- [59] MI, Y., YUAN, D., LIU, Y., ZHANG, J., XIAO, Y., Synthesis of hexagonal close-packed nanocrystalline nickel by a thermal reduction process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, p.359-361, 2005.
- [60] HAN, M., LIU, Q., HE, J., SONG, Y., XU, Z., ZHU, J. M., Controllable Synthesis and Magnetic Properties of Cubic and Hexagonal Phase Nickel Nanocrystals. **Advanced Materials**, v. 19, p.1096-1100, 2007.



- [61] LUO, X., CHEN, Y., YUE, G.-H., PENG, D.-L., LUO, X., Preparation of hexagonal close-packed nickel nanoparticles via a thermal decomposition approach using nickel acetate tetrahydrate as a precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, p.864-868, 2009.
- [62] ZHOU, W., ZHENG, K., HE, L., WANG, R., GUO, L., CHEN, C., HAN, X., ZHANG, Z., Ni/Ni<sub>3</sub>C Core–Shell Nanochains and Its Magnetic Properties: One-Step Synthesis at Low Temperature. **Nano Letters**, v. 8, p.1147-1152, 2008.
- [63] RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V., MARCEAU, E., BEAUNIER, P., CHE, M., TRAIN, C., Stabilization of hexagonal close-packed metallic nickel for alumina-supported systems prepared from Ni(II) glycinate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p.22-30, 2007.
- [64] CHINNASAMY, C. N., JEYADEVAN, B., SHINODA, K., TOHJI, K., NARAYANASAMY, A., SATO, K., HISANO, S., Synthesis and magnetic properties of face-centered-cubic and hexagonal-close-packed Ni nanoparticles through polyol process. v. 97, p.10J309, 2005.
- [65] HINOTSU, T., JEYADEVAN, B., CHINNASAMY, C. N., SHINODA, K., TOHJI, K., Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p.7477-7479, 2004.
- [66] TIAN, W., SUN, H. P., PAN, X. Q., YU, J. H., YEADON, M., BOOTHROYD, C. B., FENG, Y. P., LUKASZEW, R. A., CLARKE, R., Hexagonal close-packed Ni nanostructures grown on the (001) surface of MgO. **Applied Physics Letters**, v. 86, p.131915, 2005.
- [67] SUN, H. P., TIAN, W., CHEN, Y. B., YU, J. H., YEADON, M., BOOTHROYD, C. B., LUKASZEW, R. A., CLARKE, R., PAN, X. Q., Growth and Structural Evolution of Nanosized Ni on (001) MgO by in situ TEM. **Microscopy and Microanalysis**, v. 10, p.272-273, 2004.
- [68] CELINSKI, Z., URQUHART, K. B., HEINRICH, B., Using ferromagnetic resonance to measure the magnetic moments of ultrathin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 166, p.6-26, 1997.

- [69] TIAN, C. S., QIAN, D., WU, D., HE, R. H., WU, Y. Z., TANG, W. X., YIN, L. F., SHI, Y. S., DONG, G. S., JIN, X. F., JIANG, X. M., LIU, F. Q., QIAN, H. J., SUN, K., WANG, L. M., ROSSI, G., QIU, Z. Q., SHI, J., Body-Centered-Cubic Ni and Its Magnetic Properties. **Physical Review Letters**, v. 94, p.137210, 2005.
- [70] HEINRICH, B., ARROTT, A. S., COCHRAN, J. F., LIU, C., MYRTLE, K., Ferromagnetic resonance in ultrahigh vacuum: Effect of epitaxial overlayers on Fe. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 4, p.1376-1379, 1986.
- [71] WANG, Z. Q., LI, Y. S., JONA, F., MARCUS, P. M., Epitaxial growth of body-centered-cubic nickel on iron. **Solid State Communications**, v. 61, p.623-626, 1987.
- [72] BRÉCHIGNAC, C., HOUDY, P., LAHMANI, M., **Nanomaterials and Nanochemistry**, Springer, 2006.
- [73] CAMPBELL, F., COMPTON, R., The use of nanoparticles in electroanalysis: an updated review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 396, p.241-259, 2010.
- [74] ABDEL RAHIM, M. A., HASSAN, H. B., ABDEL HAMID, R. M., A systematic study on the effect of OH<sup>-</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions on the electro-catalytic oxidation of methanol at Ni-S-1 electrode. **Journal of Power Sources**, v. 154, p.59-65, 2006.
- [75] TOGHILL, K., XIAO, L., STRADIOTTO, N., COMPTON, R., The Determination of Methanol Using an Electrolytically Fabricated Nickel Microparticle Modified Boron Doped Diamond Electrode. **Electroanalysis**, v. 22, p.491-500, 2010.
- [76] DANAEE, I., JAFARIAN, M., FOROUZANDEH, F., GOBAL, F., MAHJANI, M. G., Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p.4367-4376, 2008.
- [77] GOLIKAND, A. N., ASGARI, M., MARAGHEH, M. G., SHAHROKHIAN, S., Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickel-dimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 588, p.155-160, 2006.

- [78] SKOWROŃSKI, J., WAŻNY, A., Nickel foam-based composite electrodes for electrooxidation of methanol. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, p.890-899, 2005.
- [79] ABDEL RAHIM, M. A., ABDEL HAMEED, R. M., KHALIL, M. W., Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 134, p.160-169, 2004.
- [80] EL-SHAFEI, A. A., Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, p.89-95, 1999.
- [81] LIU, Y., TENG, H., HOU, H., YOU, T., Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, p.3329-3334, 2009.
- [82] BERCHMANS, S., GOMATHI, H., RAO, G. P., Electrooxidation of alcohols and sugars catalysed on a nickel oxide modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 394, p.267-270, 1995.
- [83] SALIMI, A., ROUSHANI, M., Non-enzymatic glucose detection free of ascorbic acid interference using nickel powder and nafion sol-gel dispersed renewable carbon ceramic electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p.879-887, 2005.
- [84] SAFAVI, A., MALEKI, N., FARJAMI, E., Fabrication of a glucose sensor based on a novel nanocomposite electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, p.1655-1660, 2009.
- [85] YOU, T., NIWA, O., CHEN, Z., HAYASHI, K., TOMITA, M., HIRONO, S., An Amperometric Detector Formed of Highly Dispersed Ni Nanoparticles Embedded in a Graphite-like Carbon Film Electrode for Sugar Determination. **Analytical Chemistry**, v. 75, p.5191-5196, 2003.
- [86] SALIMI, A., ROUSHANI, M., SOLTANIAN, S., HALLAJ, R., Picomolar Detection of Insulin at Renewable Nickel Powder-Doped Carbon Composite Electrode. **Analytical Chemistry**, v. 79, p.7431-7438, 2007.

- [87] OJANI, R., RAOOF, J. B., FATHI, S., Electrocatalytic Oxidation of Some Carbohydrates by Nickel/Poly(o-Aminophenol) Modified Carbon Paste Electrode. **Electroanalysis**, v. 20, p.1825, 2008.
- [88] OJANI, R., RAOOF, J.-B., SALMANY-AFAGH, P., Electrocatalytic oxidation of some carbohydrates by poly(1-naphthylamine)/nickel modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, p.1-8, 2004.
- [89] DEO, R. P., LAWRENCE, N. S., WANG, J., Electrochemical detection of amino acids at carbon nanotube and nickel-carbon nanotube modified electrodes. **Analyst**, v. 129, p.1076-1081, 2004.
- [90] WANG, S.-F., XIE, F., HU, R.-F., Carbon-coated nickel magnetic nanoparticles modified electrodes as a sensor for determination of acetaminophen. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 123, p.495-500, 2007.
- [91] VIDOTTI, M., TORRESI, S. I. C. D., KUBOTA, L. T., Electrochemical oxidation of glycine by doped nickel hydroxide modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 135, p.245-249, 2008.
- [92] BODE, H., DEHMELT, K., WITTE, J., Zur kenntnis der nickelhdroxidelektrode--I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. **Electrochimica Acta**, v. 11, p.1079-1087, 1966.
- [93] VIDOTTI, M., TORRESI, R., DE TORRESI, S. I. C., Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: Um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Química Nova**, v. 33, p.2176-2186, 2010.
- [94] BERNARD, M. C., BERNARD, P., KEDDAM, M., SENYARICH, S., TAKENOUTI, H., Characterisation of new nickel hydroxides during the transformation of [alpha] Ni(OH)<sub>2</sub> to [beta] Ni(OH)<sub>2</sub> by ageing. **Electrochimica Acta**, v. 41, p.91-93, 1996.

- [95] WEHRENS-DIJKSMA, M., NOTTEN, P. H. L., Electrochemical Quartz Microbalance characterization of Ni(OH)<sub>2</sub>-based thin film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 51, p.3609-3621, 2006.
- [96] DEABATE, S., FOURGEOT, F., HENN, F., X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electrodialysis. **Journal of Power Sources**, v. 87, p.125-136, 2000.
- [97] CORDOBA-TORRESI, S. I., GABRIELLI, C., HUGOT-LE GOFF, A., TORRESI, R. , Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Electrodes. **Journal of Electrochemical Society**, v. 138, p.1548 -1553, 1991.
- [98] KIM, M.-S., HWANG, T.-S., KIM, K.-B., A Study of the Electrochemical Redox Behavior of Electrochemically Precipitated Nickel Hydroxides Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, p.1537-1543, 1997.
- [99] BERNARD, M. C., CORTES, R., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H., BERNARD, P., SENYARICH, S., Structural defects and electrochemical reactivity of [beta]-Ni(OH)<sub>2</sub>. **Journal of Power Sources**, v. 63, p.247-254, 1996.
- [100] BERNARD, P., GABRIELLI, C., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H., LEONARDI, J., BLANCHARD, P., Ac quartz crystal microbalance applied to the studies of the nickel hydroxide behaviour in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 36, p.743-746, 1991.
- [101] TORRESI, S. I. C. D., PROVAZI, K., MALTA, M., TORRESI, R. M., Effect of Additives in the Stabilization of the alpha Phase of Ni(OH)<sub>2</sub> Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, p.A1179-A1184, 2001.
- [102] KIANI, M. A., MOUSAVI, M. F., GHASEMI, S., Size effect investigation on battery performance: Comparison between micro- and nano-particles of β-Ni(OH)<sub>2</sub> as nickel battery cathode material. **Journal of Power Sources**, v. 195, p.5794-5800, 2010.

- [103] SHAMSIPUR, M., NAJAFI, M., HOSSEINI, M.-R. M., Highly improved electrooxidation of glucose at a nickel(II) oxide/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode. **Bioelectrochemistry**, v. 77, p.120-124, 2010.
- [104] VIDOTTI, M., SALVADOR, R. P., CORDOBA DE TORRESI, S. I., Synthesis and characterization of stable Co and Cd doped nickel hydroxide nanoparticles for electrochemical applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, p.35-40, 2009.
- [105] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.
- [106] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Nanocompósitos de Polianilina e Nanotubos de Carbono obtidos por Polimerização Interfacial, **Dissertação de Mestrado**, 2009.
- [107] WINNISCHOFER, H., ROCHA, T. C. R., NUNES, W. C., SOCOLOVSKY, L. M., KNOBEL, M., ZANCHET, D., Chemical Synthesis and Structural Characterization of Highly Disordered Ni Colloidal Nanoparticles. **Acs Nano**, v. 2, p.1313-1319, 2008.
- [108] ŞEN, M., AVCI, E. N., Radiation synthesis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-κ-carrageenan hydrogels and their use in wound dressing applications. I. Preliminary laboratory tests. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 74A(2), p.187-196, 2005.
- [109] SAWODNY, W., NIEDENZU, K., DAWSON, J. W., The vibrational spectrum of ethylene glycol. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 23, p.799-806, 1967.
- [110] YUE, L., SABIRYANOV, R., KIRKPATRICK, E. M., LESLIE-PELECKY, D. L., Magnetic properties of disordered Ni<sub>3</sub>C. **Physical Review B**, v. 62, p.8969, 2000.
- [111] RICHARD-PLOUET, M., GUILLOT, M., VILMINOT, S., LEUVREY, C., ESTOURNÈS, C., KURMOO, M., hcp and fcc Nickel Nanoparticles Prepared from Organically Functionalized Layered Phyllosilicates of Nickel(II). **Chemistry of Materials**, v. 19, p.865-871, 2007.

- [112] CUESTA, A., DHAMELIN COURT, P., LAUREYNS, J., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D., Raman microprobe studies on carbon materials. **Carbon**, v. 32, p.1523-1532, 1994.
- [113] ISHIDA, Y., MITA, Y., KOBAYASHI, M., ENDO, S., Pressure effects on transition metal monoxide NiO. **physica status solidi (b)**, v. 235, p.501-504, 2003.
- [114] MIRONOVA-ULMANE, N., KUZMIN, A., STEINS, I., GRABIS, J., SILDOS, I., PÄRS, M., Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 93, p.012039, 2007.
- [115] DIETZ, R. E., PARISOT, G. I., MEIXNER, A. E., Infrared Absorption and Raman Scattering by Two-Magnon Processes in NiO. **Journal of Applied Physics**, v. 42, p.1484-1484, 1971.
- [116] DEABATE, S., FOURGEOT, F., HENN, F., Electrochemical behaviour of the [beta](II)-Ni(OH)<sub>2</sub>/[beta](III)-NiOOH redox couple upon potentiodynamic cycling conditions. **Electrochimica Acta**, v. 51, p.5430-5437, 2006.
- [117] MEDWAY, S. L., LUCAS, C. A., KOWAL, A., NICHOLS, R. J., JOHNSON, D., In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 587, p.172-181, 2006.
- [118] GRDEN, M., KLIMEK, K., EQCM studies on oxidation of metallic nickel electrode in basic solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p.122-131, 2005.
- [119] BARD, A. J., FAULKNER, L. R., **ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [120] BANTIGNIES, J. L., DEABATE, S., RIGHI, A., ROLS, S., HERMET, P., SAUVAJOL, J. L., HENN, F., New Insight into the Vibrational Behavior of Nickel Hydroxide and Oxyhydroxide Using Inelastic Neutron Scattering, Far/Mid-Infrared and Raman Spectroscopies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.2193-2201, 2008.

- [121] POP, A., MANEA, F., RADOVAN, C., DASCALU, D., VASZILCSIN, N., SCHOONMAN, J., Non-enzymatic electrochemical detection of glycerol on boron-doped diamond electrode. **Analyst**, v. 137, p.641-647, 2012.
- [122] GORIUSHKINA, T. B., SHKOTOVA, L. V., GAYDA, G. Z., KLEPACH, H. M., GONCHAR, M. V., SOLDATKIN, A. P., DZYADEVYCH, S. V., Amperometric biosensor based on glycerol oxidase for glycerol determination. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 144, p.361-367, 2010.
- [123] BINDER, W. H., Supramolecular Assembly of Nanoparticles at Liquid–Liquid Interfaces. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p.5172-5175, 2005.
- [124] JEFFERY, D. Z., CAMARA, G. A., The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p.1129-1132, 2010.